Untersuchungen am Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat und verwandten Verbindungen

Heinrich Stuckenschneider

1978

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548319_0030

Untersuchungen am Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat und verwandten Verbindungen

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Heinrich Stuckenschneider

aus

Lippstadt

München

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter : Prof. Dr. A. Weiß

2. Berichterstatter : Prof. Dr. G. Nagorsen

Tag der mündlichen Prüfung : 20. Dezember 1978

Herrn Prof. Dr. Armin Weiß möchte ich für seine hilfreichen Anregungen und Diskussionen bei der Betreuung dieser Arbeit herzlich danken.

Herrn Dipl. Phys. Reiner Löwedey bin ich dankbar für seine Hilfe bei der Beurteilung und Entwicklung physikalischer Meßmethoden.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
A	Einführung	
	Zusammenfassung	3
	Einleitung und Problemstellung	7
B	Topochemische Untersuchungen am Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat	
1.	Die Struktur des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats	13
2.	Eigenschaften des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats	18
3.	Reaktionen des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats im festen Zustand	19
3.1.	Topochemische Einlagerungs- und Austauschreaktionen	20
3.2.	Neukristallisation	25
4.	Die De- und Rehydratisierung des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats	26
4.1.	Darstellung von Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat-Kristallen	27
4.2.	Vorsichtsmaßnahmen	27
4.3.	Röntgenographische Untersuchung der De- und Rehydratisierung	29
4.3.1.	Methode	29
4.3.2.	Diskussion der Einkristallaufnahmen	34
4.3.3.	Zusammenfassung der Ergebnisse	42
5.	Die Umsetzung mit Ammoniak und verwandten Verbindungen	43
5.1.	Die Reaktion mit Ammoniak	43
5.2.	Die Reaktion mit Methylamin und Pyridin	47

Seite

C Darstellung von Derivaten des Kupfer(II)formiats mit polaren Molekülen

1. Die Umsetzung mit Dimethylsulfoxid 53
1.1. Die Reaktion 53
1.2. Darstellung des Adduktes 57
1.3. Analyse 58
1.4. Kristallographische Eigenschaften 59
1.5. Chemische Eigenschaften 60
1.6. Strukturanalyse 63
1.7. Strukturbeschreibung 69
1.7.1. Die Koordination des Kupferions 69
1.7.2. Die Struktur und Anordnung der Formiatanionen 71
1.7.3. Die Struktur des Dimethylsulfoxidmoleküls 73
1.7.4. Die Molekülstruktur des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes 75
1.7.5. Diskussion der Temperaturfaktoren 77
1.7.6. Das Molekülgitter des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes 78
1.8. Diskussion der Ergebnisse 80
1.8.1. Verbindungen mit analogen Strukturen 80
1.8.2. Vergleich der Strukturdaten des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes mit denen analoger Verbindungen 86
2. Die Umsetzung mit weiteren Sulfoxiden 90
3. Die Umsetzung mit Dimethylformamid 91
3.1. Die Reaktion 91
3.2. Darstellung des Adduktes 92
3.3. Analyse 92

		Seite
3.4.	Kristallographische Eigenschaften	93
3.5.	Chemische Eigenschaften	94
4.	Die Umsetzung mit weiteren Amiden	96
4.1.	N-Methylacetamid	96
4.2.	Acetamid	96
4.3.	N,N-Diethylformamid	97
4.4.	N-Ethylformamid	98
4.5.	Formamid	98
5.	Die Umsetzung mit Alkoholen	100
5.1.	Ethanol	100
5.2.	Butanol	101
5.3.	Methanol	101
6.	Die Umsetzung mit Harnstoff	103
6.1.	Kristallographische Eigenschaften des Kupfer(II)-formiat-Diharnstoff-Dihydrats	104
6.2.	Die Strukturbestimmung des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrats	106
6.3.	Strukturbeschreibung	109
6.3.1.	Die Koordination am Kupferion	109
6.3.2.	Die Struktur und Anordnung der Formiatanionen	110
6.3.3.	Die Struktur der Kupferformiatschicht	112
6.3.4.	Die Anordnung und Struktur der Wassermoleküle	114
6.3.5.	Die Anordnung und Struktur der Harnstoffmoleküle	115
6.3.6.	Die Struktur des Wasser-Harnstoff-Verbandes	117
6.3.7.	Diskussion der Temperaturfaktoren	121
6.3.8.	Vergleich der Strukturdaten des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrats mit denen analoger Verbindungen	122

Seite

6.3.9. Diskussion 122

7. Die Umsetzung mit Thioharnstoff 129

7.1. Kristallographische Eigenschaften 131

D Physikalische Untersuchungen an Kristallen mit Kupferformiatschichten

1. Die antiferroelektrischen Eigenschaften des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats 137

1.1. Literaturübersicht 137

1.2. Nachweis des antiferroelektrisch/paraelektrischen Phasenübergangs 144

2. Untersuchung des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrats auf (anti-)ferroelektrische Eigenschaften 146

2.1. Untersuchung im elektrischen Feld 146

2.2. Röntgenographische Prüfung einer Phasenumwandlung 152

2.3. Kalorimetrische Prüfung auf eine Phasenumwandlung 154

2.4. Diskussion der Ergebnisse 155

3. Modifizierung der Kupferformiatschichten in Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat durch Einbau von Fremdionen 160

3.1. Bestimmung der Größenordnung des diadochen Ersatzes 160

3.2. Die Phasenumwandlung in den Kristallen $Cu_{1-x}M_x(CHO_2)_2 \cdot 4H_2O$ 171

3.2.1. Untersuchungsmethode 171

3.2.2. Eichung der Thermistorschaltung 173

3.2.3. Konstruktion einer Meßzelle 175

3.2.4. Die Abhängigkeit der antiferroelektrisch/paraelektrischen Phasenumwandlungstemperatur von der Fremdionenkonzentration 178

Seite

3.2.5. Ergebnisse und Diskussion 180

E Anhang 191

F Literaturverzeichnis 229

A

EINFÜHRUNG

Zusammenfassung

Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat, $Cu(CHO_2)_2 \cdot 4H_2O$, ist eine der sehr wenigen bekannten Verbindungen mit antiferroelektrischen Eigenschaften. Diese Eigenschaften werden durch die Anordnung der Wassermoleküle in zweidimensional unendlichen, monomolekularen Wasserschichten, die durch ebenfalls zweidimensional unendliche Schichten aus Kupferformiat getrennt sind, hervorgerufen.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob das vorliegende Schichtengitter topochemische Austausch- oder Einlagerungsreaktionen eingeht und welche Kupferformiatstrukturen sich ausbilden, wenn andere Lewisbasen als Wasser angeboten werden. Weiterhin wurde untersucht, ob ein diadocher Ersatz des Kupferions durch Fremdionen möglich ist und ob dadurch die antiferroelektrisch/paraelektrische Phasenumwandlung beeinflußt wird.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1) Bisher sind drei Verbindungen bekannt, die aus praktisch identischen Kupferformiatschichten aufgebaut sind: Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat, das Kupfer(II)formiat-Anhydrid, welches durch Dehydratisierung des Tetrahydrats erhalten wird und Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrat. Die Fläche der Kupferformiatschicht pro Elementarzelle unterscheidet sich in den drei genannten Verbindungen um nicht mehr als 0.5%.

2) Das Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat geht in einer topochemisch verlaufenden Dehydratisierung in das Anhydrid über. Der Schicht-

abstand verringert sich dabei von 622.8pm im Tetrahydrat auf 306.6pm im Anhydrid. Durch diese starke Kontraktion wird allerdings die Fernordnung senkrecht zu den Schichten deutlich gestört. Die Rehydratisierung des Anhydrids scheint ebenfalls topochemisch zu verlaufen. Der Schichtabstand vergrößert sich dabei wiederum von 306.6pm auf 622.8pm. Durch die mechanischen Belastungen wird der Einkristallcharakter jedoch weitgehend zerstört.

3) Das dem Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat entsprechende Tetraammoniakat, das ganz analog durch Umsetzung des gleichen Anhydrids mit gasförmigem Ammoniak dargestellt werden kann, entsteht nicht in einer topochemischen Reaktion. Bei der Umsetzung wird auch unter milden Bedingungen der Einkristallcharakter des Anhydrids völlig zerstört, obwohl der äußere Kristallhabitus erhalten bleibt.

4) Die Umsetzung von Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat mit Lewisbasen wie Dimethylsulfoxid führt zu Verbindungen, die in einem anderen Strukturtyp kristallisieren. Die Struktur des Kupfer(II)-formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes wurde röntgenographisch aufgeklärt. Die Verbindungen mit der Zusammensetzung $Cu(CHO_2)_2 \cdot (CH_3)_2SO$ bildet eine dem Kupfer(II)acetatmonohydrat analoge Struktur. Das Dimethylsulfoxidmolekül ist über den Sauerstoff an das Kupferion koordiniert.

5) Kupferformiat kristallisiert aus harnstoffhaltigen, wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur als $Cu(CHO_2)_2 \cdot 2(NH_2)_2CO \cdot 2H_2O$ aus. Die Struktur dieser Verbindung wurde ebenfalls röntgenographisch

aufgeklärt. Es liegt eine dem Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat analoge Struktur mit neutralen, zweidimensional unendlichen Kupferformiatschichten vor. Diese sind jeweils durch Harnstoff-Wasser-Verbände getrennt, die ein kompliziertes Wasserstoffbrückensystem ausbilden. Die Wassermoleküle sind koordinativ an das Kupferion gebunden, während die Harnstoffmoleküle nur über Wasserstoffbrücken gebunden sind. Die Harnstoffmoleküle bilden lange, den gesamten Kristall durchlaufende Ketten aus.

6) Im Gegensatz zum Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat weist das Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrat keine (anti-)ferroelektrischen Eigenschaften auf. Ferroelektrische Eigenschaften können wegen des Inversionszentrums nicht auftreten. Weil die Wasserstoffbrücke von der Carbonylgruppe eines Harnstoffmoleküls zur Aminogruppe eines anderen kein in der Kernverbindungslinie symmetrisches Potential aufweist, sollten auch keine antiferroelektrischen Phänomene auftreten.

7) Mit Thioharnstoff reagiert Kupfer(II)formiat in einer Redoxreaktion unter Entfärbung. Es tritt daher keine analoge Schichtverbindung auf.

8) Im Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat lassen sich die Kupferionen diadoch durch Fremdionen ersetzen. Fremdionen mit ähnlichem Radius wie das Kupferion vermögen dieses zu mehr als 5% zu ersetzen. Fremdionen werden umso weniger eingebaut, je größer die Differenz ihres Ionenradius zu dem des Kupferions ist.

9) Fremdionen mit kugelsymmetrischer Elektronenverteilung führen

zu einer Absenkung der antiferroelektrisch/paraelektrischen Umwandlungstemperatur. Bei diesen Ionen tritt keine oktaedrische Kristallfeldstabilisierungsenergie auf. Die relative Absenkung der Umwandlungstemperatur ist umso stärker, je größer die Differenz in den Ionenradien vom Fremdion zum Kupferion ist. Fremdionen mit nicht kugelsymmetrischer Elektronenverteilung führen zu einer Anhebung der antiferroelektrisch/paraelektrischen Umwandlungstemperatur. Bei diesen Ionen tritt, wie auch im Kupferion selbst, eine oktaedrische Kristallfeldstabilisierungsenergie auf.

Einleitung und Problemstellung

Substanzen mit ferroelektrischen Eigenschaften haben in den vergangenen Jahren eine außerordentlich große wissenschaftliche und technische Bedeutung erlangt. Sie bilden essentielle Bauteile in vielen hochwertigen, elektronischen Geräten. Ihre industriell genutzten Anwendungen beruhen auf den piezoelektrischen, dielektrischen und halbleitenden Effekten. Im Jahre 1976 wurden weltweit mehr als 10^{10} ferroelektrische Bauteile produziert (1). Ihre piezoelektrischen Eigenschaften werden in Zündanlagen, Tonabnehmersystemen, Frequenzfiltern und in der Ultraschalltechnik ausgenützt. Es wurde sogar ein Herzschrittmacher entwickelt, der durch das Schlagen des Herzens elektrisch aufgeladen wird und mit dieser Energie den nächsten Herzschlag steuert, ohne von einer weiteren, äußeren Energiequelle wie z.B. einer Batterie abhängig zu sein (2). Neben den dielektrischen Eigenschaften, die in Miniaturkondensatoren genutzt werden, gestatten die Halbleitereigenschaften nahe an der Phasenumwandlungstemperatur den Bau von Widerständen mit extrem großen, positiven Temperaturkoeffizienten (PTC-Effekt).

Anwendungen, die auf pyroelektrischen, elektrooptischen und informationsspeichernden Effekten beruhen, befinden sich noch im Entwicklungsstadium. Schwerpunkte der Forschung liegen hier auf Infrarot-Detektoren (3), thermischer Photographie (4), alphanumerischen Anzeigegeräten (5), zweidimensionaler Bildspeicherung und -wiedergabe (6) und auf dreidimensionaler Hologrammspeicherung (7) und dreidimensionaler Bildwiedergabe (8).

Dem ferroelektrischen Verhalten wird phänomenologisch auch die

Antiferroelektrizität zugeordnet. Verbindungen mit antiferroelektrischen Eigenschaften verhalten sich allerdings im allgemeinen komplizierter als reine Ferroelektrika. In einem gewissen Temperaturbereich können sie durch Anlegen eines elektrischen Feldes zum Übergang in den ferroelektrischen Zustand gezwungen werden. Nach dem Abschalten des elektrischen Feldes verschwinden dann die ferroelektrischen Eigenschaften wieder. Aus diesem Grunde sind antiferroelektrische Stoffe noch reichhaltiger in ihren Eigenschaften und mitunter den ferroelektrischen Substanzen überlegen (9). Es sind jedoch wesentlich weniger antiferroelektrische Verbindungen bekannt als ferroelektrische. In einer Auflistung aller 1971 bekannten Verbindungen mit diesen Eigenschaften (10) finden sich etwa 330 Ferroelektrika gegenüber 45 Substanzen, die als antiferroelektrisch bezeichnet wurden, wobei jedoch in 32 Fällen diese Bezeichnung mit einem Fragezeichen bedacht wurde.

Eine Verbindung, deren antiferroelektrischen Eigenschaften gesichert sind, ist das Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat, $Cu(CHO_2)_2 \cdot 4H_2O$ (11). Von den im festen Zustand bekannten Kupfer(II)formiaten ist sie die wasserreichste Verbindung. Weiterhin sind noch das Kupfer(II)formiat-Dihydrat, $Cu(CHO_2)_2 \cdot 2H_2O$ und noch mindestens drei weitere, wasserfreie Modifikationen, $Cu(CHO_2)_2$ bekannt (12). Von diesen Verbindungen hat das Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat wegen seiner außergewöhnlichen Struktur und den dadurch bedingten physikalischen Eigenschaften das weitaus größte Interesse gefunden. Es kristallisiert in einer Schichtstruktur, in der sich zweidimensional quasi unendliche, elektrisch neutrale Schichten aus Kupferformiat mit monomolekularen Wasserschichten abwechseln (13). Durch Entwässern kann das Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat in eine

wasserfreie Form überführt werden, in der die Kupferformiatschichten direkt aufeinander gestapelt sind. Diese Strukturvorstellung wurde jedoch nicht röntgenographisch erhalten, sondern ist aus dem Verhalten des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats bei der Dehydratisierung abgeleitet worden (14). Die anderen Kupferformiate weisen keine Schichtstrukturen mehr auf. Sowohl das Kupfer(II)-formiat-Dihydrat (15,16) als auch das königsblaue Kupferformiat-Anhydrid (17) sind räumlich vernetzt.

Ziel der vorliegenden Arbeit waren Untersuchungen am Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat und an einigen seiner Derivate. Ausschlaggebend für die Wahl dieser Verbindung war ihr antiferroelektrisches Verhalten, ihre typische Schichtstruktur und ihre anscheinend topochemisch verlaufende De- und Rehydratisierung.

Folgende Problemstellung stand dabei im Vordergrund:

a) Ist die Dehydratisierung des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats eine echte topochemische Reaktion, die unter Erhalt des Einkristallcharakters abläuft?

b) Können an Stelle von Wasser auch andere Moleküle reversibel in das Kupfer(II)formiat-Schichtgitter eingelagert werden, ohne daß dabei der Einkristallcharakter zerstört wird?

c) Gibt es andere Systeme, in denen der Kupferformiatkristall von monomolekularen Schichten durchsetzt ist, die durch ein zweidimensional unendliches Wasserstoffbrückensystem charakterisiert sind?

d) Ist im Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat ein partieller, diadocher Ersatz von Kupferionen möglich und läßt sich die Temperatur der Phasenumwandlung

antiferroelektrischer Zustand ⇄ paraelektrischer Zustand des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats dadurch verändern?

B

TOPOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AM KUPFER(II)FORMIAT - TETRAHYDRAT

1. Die Struktur des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats

Die Kristallstruktur des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats wurde von Kiriyama et al. (13) durch Röntgenbeugung aufgeklärt. Für das Verständnis der vorliegenden Arbeit ist sie von grundlegender Bedeutung. Deshalb sollen zunächst ihre charakteristischen Merkmale beschrieben werden.

Die Kristalle besitzen die in Tabelle 1 aufgeführten Eigenschaften. In ihnen folgen in Richtung der c-Achse polymere Kupferformiatschichten und Wasserschichten abwechselnd aufeinander. Die Schichten dehnen sich in der a-b-Ebene praktisch unendlich

Symmetrie	monoklin
Gitterkonstanten	a = 818pm
	b = 815pm β = 101.08°
	c = 635pm
Raumgruppe	$P2_1/a$
Volumen der Elementarzelle	$V_{EZ} = 417 \cdot 10^6 pm^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 2
Röntgenographische Dichte	$D_X = 1.797 g/cm^3$

Tabelle 1 Kristalldaten des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat nach Kiriyama (13)

aus. In der Abb. 1 ist eine solche Kupferformiatschicht in der Aufsicht dargestellt. Jedes Kupferion ist annähernd quadratisch

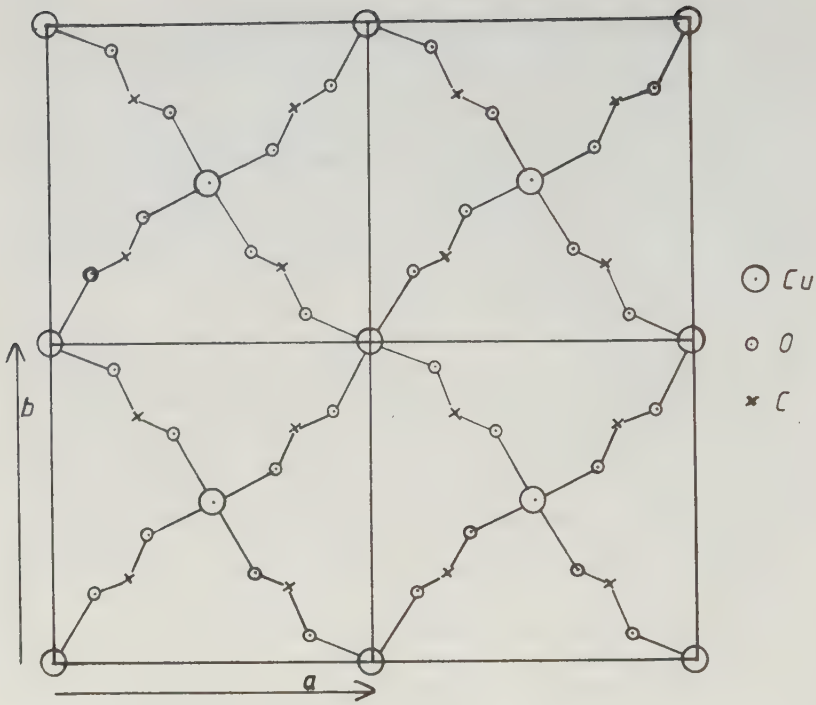


Abb. 1 Strukturschema des $Cu(CHO_2)_2 \cdot 4H_2O$:
Projektion einer Kupferformiatschicht in die a-b-Ebene
(4 Elementarzellen)

von vier Sauerstoffatomen umgeben, die zu vier verschiedenen Formiatanionen gehören. Dadurch entsteht ein zweidimensionaler Verband, der leicht gewellt ist. Eine Projektion der Elementarzelle in die a-c-Ebene ist in Abb. 2 wiedergegeben. Innerhalb der ebenfalls leicht gewellten Wasserschichten ist jedes Wassermolekül an drei Wasserstoffbrücken beteiligt. Wassermoleküle vom Typ 1 steuern dazu als Donormoleküle zwei Wasserstoffatome bei, Wassermoleküle vom Typ 2 dagegen jeweils nur ein Wasserstoffatom. Jedes Sauerstoffatom innerhalb der Wasserschicht hat

hat jedoch die Koordinationszahl 4. Diese wird dadurch erreicht, daß Wassermoleküle von Typ 1 eine koordinative Bindung zum Kupferion und die von Typ 2 eine Wasserstoffbrücke zu einem Formiatanion ausbilden und zwar abwechselnd zu der darüber und der darunterliegenden Kupferformiatschicht. Dadurch wird eine schwache Vernetzung des Gitters in der dritten Dimension erreicht.

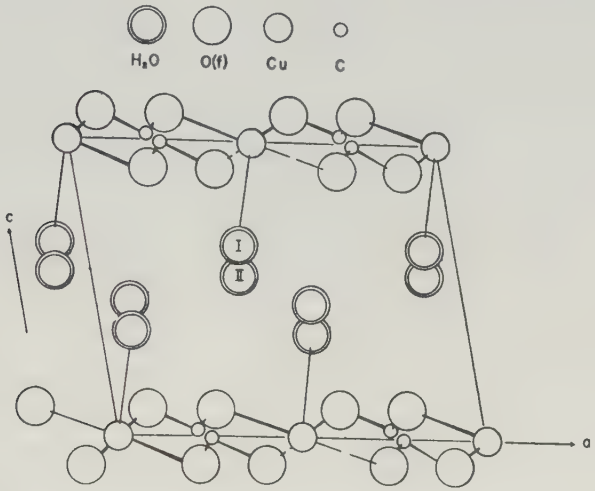


Abb. 2 Elementarzelle des $Cu(CHO_2)_2 \cdot 4H_2O$
Projektion in die a-c-Ebene

Durch die Koordination der Wassermoleküle des Typs 1 an das Kupferion erhält dieses eine oktaedrische Umgebung, die jedoch durch den Jahn-Teller-Effekt verzerrt ist: Die Abstände zu den Sauerstoffatomen sind in den Bindungen des Kupferions an die Wassermoleküle deutlich größer als in denen zu den Formiatanionen.

Da die Wasserstoffbrücken eine wichtige Rolle in der Struktur dieser Verbindung spielen, wurden die Positionen der Wasser-

stoffatome sowohl in der paraelektrischen (18) als auch in der antiferroelektrischen Phase (19,20) genau bestimmt. In beiden Phasen bilden die Wassermoleküle untereinander ein quasi unendliches Netzwerk aus Sechsecken aus, deren Eckpunkte jeweils von einem Sauerstoffatom und deren Seiten von Wasserstoffbrücken besetzt sind.

In einer Wasserstoffbrücke existieren für das Wasserstoffatom zwei Lagen, die jeweils durch ein Minimum an potentieller Energie gekennzeichnet sind. In einer isolierten Wasserstoffbrücke sind beide Sauerstoffatome gleichwertig und beide Potentialmulden, von denen sich die eine näher bei dem einen und die andere näher bei dem anderen Sauerstoffatom befindet, sind energetisch entartet und deshalb gleich stark besetzt.

Im Fall des antiferroelektrischen Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats ist diese Entartung aufgehoben. Durch die Wechselwirkung der Wasserstoffbrücken untereinander tritt eine Ausrichtung der Wasserstoffatome in ihnen ein. Und zwar ordnen sich alle Wassermoleküle so, daß parallel zur b-Achse ···H-O···H-O··· -Ketten entstehen, die den gesamten Kristall durchlaufen und in denen alle Sauerstoffatome auf der gleichen Seite einen kurzen und auf der anderen Seite einen langen Bindungsabstand zu einem Wasserstoffatom haben. Da diese Ketten aus O-H - Dipolen bestehen, die im elektrischen Feld umorientiert werden können, ist jede Kette von Natur aus ferroelektrisch. In ein und der selben Wasserschicht ordnen sich alle Ketten wiederum ferroelektrisch, d.h. die Dipole aller Ketten richten sich parallel aus. Im Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat liegen also zweidimensional-unendliche, ferroelek-

trische Schichten vor. Die einzelnen Wasserschichten ordnen sich nun antiferroelektrisch, d.h. die Dipole aufeinanderfolgender Wasserschichten richten sich antiparallel aus. Abb. 3 gibt das geordnete Wasserstoffbrückensystem einer Wasserschicht in einer Projektion in die a-b-Ebene des Kristalls wieder.

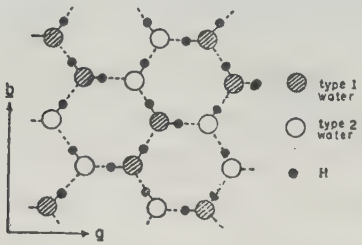


Abb. 3 Schematische Darstellung der geordneten Wasserschicht im antiferroelektrischen $Cu(CHO_2)_2 \cdot 4H_2O$ (23)

Die paraelektrische Phase unterscheidet sich von der antiferroelektrischen Phase dadurch, daß die Fernordnung der Wasserstoffbrücken in der Wasserschicht zerstört ist. Dieses wird dadurch erreicht, daß einige Wasserstoffatome aus ihren Wasserstoffbrücken herausspringen und Positionen einnehmen, in denen sie keine neue Wasserstoffbrücke mehr ausbilden können. Dadurch zerfallen die langen, den gesamten Kristall durchlaufenden Ketten und die noch in den Wasserstoffbrücken verbliebenen Wasserstoffatome erhalten eine hohe Beweglichkeit. Sie können sich nun einmal näher bei dem einen, einmal näher bei dem anderen Sauerstoffatom aufhalten. In der paraelektrischen Phase sind die Wasserstoffatome deshalb mit hohen Besetzungszahlen auf diese

beiden möglichen Positionen innerhalb jeder Wasserstoffbrücke verteilt. Nur das Wasserstoffatom in der Wasserstoffbrücke zwischen dem Formiatanion und dem Wassermolekül vom Typ 2 nimmt auch in der paraelektrischen Phase nur eine einzige Position ein, nämlich die in der Nähe zum Sauerstoffatom des Wassermoleküls.

2. Eigenschaften des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats

Diese außergewöhnliche Struktur des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats mit zweidimensionalen Wasserschichten, führt zu besonderen Eigenschaften:

a) Die Wassermoleküle haben eine hohe Beweglichkeit. Sie können reversibel aus dem Kristall entfernt und wieder in ihn eingelagert werden. Aus der Kinetik dieser Reaktion wurde gefolgert, daß hierbei die Kupferformiatschichten erhalten bleiben (14). Eine röntgenographische Bestätigung, daß der Einkristallcharakter bei dieser Reaktion erhalten bleibt, stand bisher noch aus.

b) In der monomolekularen Wasserschicht besteht ein außerordentlich bewegliches Wasserstoffbrückensystem (21).

c) Über die kollektive Ordnung oder Unordnung dieser Wasserstoffbrücken entsteht entsteht entweder eine antiferroelektrisch geordnete oder eine paraelektrisch ungeordnete Phase. Der Phasenübergang findet bei 235.78K statt (22).

d) Durch die strikt zweidimensionalen Wasserstoffbrückensysteme wird ein außerordentlich gutes Protonenleitvermögen der Kristalle hervorgerufen, das extrem anisotrop ist (23).

e) Über die π-Bindung der Formiatanionen findet zwischen den an sich paramagnetischen Kupfer(II)-Ionen Superaustausch statt, so daß ein zweidimensionaler Antiferromagnetismus resultiert.

Die Néel-Temperatur befindet sich bei 17K (24,25).

3. Reaktionen des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats im festen Zustand

Wenn man Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat-Kristalle an trockener Luft aufbewahrt, so beginnen sie innerhalb weniger Minuten, ihr Kristallwasser zu verlieren. Dabei bleibt die äußere Kristallform erhalten und die Schichtstruktur der Verbindung wird deutlich erkennbar, denn parallel zu den Schichtebenen treten Spalten und Risse auf. Spaltet man einen Kristall längs eines solchen Risses, so findet man glatte und glänzende Flächen in dieser Spaltebene vor.

Die Kristalle des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats reagieren mit einer Reihe chemischer Verbindungen rasch und ebenfalls unter Beibehaltung der äußeren Kristallform. Die Reaktion ist gewöhnlich an einer deutlichen Farbänderung erkennbar. So reagieren sie mit Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid unter Farbänderung nach grün, während Ammoniak, Methylamin und Pyridin das Hellblau der Ausgangsverbindung nach Dunkelblau vertiefen.

Da es als sehr typisch erscheint, daß bei all diesen Reaktionen zunächst die äußere Kristallform erhalten bleibt, liegt die Annahme nahe, daß es sich hier um topochemische Reaktionen handelt. Dazu kommen die zwei nachfolgend behandelten Reaktionsmodelle in Frage.

3.1. Topochemische Einlagerungs- und Austauschreaktionen

In Austauschreaktionen werden sehr häufig Ionen im Wirtsgitter ausgetauscht. Bekannteste Beispiele hierfür sind Ionenaustauscher auf Zeolithbasis. Aber auch in Schichtsilikaten mit geladenen Schichten können häufig die Zwischenschichtkationen gegen andere Kationen, auch gegen organische, z.B. n-Alkylammoniumionen (26), ausgetauscht werden. Eine topochemische Austauschreaktion von Anionen ermöglichte es, die Struktur des Kupfer(II)-hydroxids, $Cu(OH)_2$ aufzuklären. Es ist nämlich bis heute nicht gelungen, vom Kupfer(II)hydroxid große Kristalle zu züchten, mit denen eine röntgenographische Strukturaufklärung durchgeführt werden konnte. Einkristalle des Kupfer(II)hydroxids können vielmehr aus Einkristallen des $Cu_2(OH)_3NO_2$ oder $Cu_2(OH)_3F$ durch Anionenaustausch in 2n NaOH erhalten werden:

$$Cu_2(OH)_3NO_{2(s)} + OH^{\ominus} \quad 2\,Cu(OH)_{2(s)} + NO_2^{\ominus}$$

Mit den so erhaltenen Kristallen klärten Jaggi und Oswald die Struktur des $Cu(OH)_2$ auf (27), das eine ausgeprägte Schichtstruktur besitzt.

Bei Einlagerungsreaktionen werden in den meisten Fällen Neutralmoleküle in ein Schichtgitter eingebaut, wobei sich der Schichtabstand ändert. Vergrößert er sich, dann wird diese Reaktion als Quellung bezeichnet. Nur in Ausnahmefällen, wenn z.B. gleichzeitig mit der Einlagerung eine Reduktion mit der Schicht durchgeführt wird, können direkt Gegenionen eingelagert werden (28). Typische neutrale Gastmoleküle für topochemische Einlagerungsreaktionen oder Quellungen sind Wasser und Alkohole, Ammoniak

und Amine, aber auch Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid. Beispiele für Einlagerungen mit diesen Molekülen sind vielfach beschrieben. Eine kleine Übersicht kann aus Tabelle 2 erhalten werden.

Für den Fall, daß das Wirtsgitter eine Schichtstruktur hat, lassen sich die Einlagerungs- und Austauschreaktionen einfach darstellen und erläutern (Abb. 4 und 5).

Schichtverbindungen / Gastmoleküle	Schichtsilikate z.B. Kaolinit, Montmorillonit (29)	Übergangsmetalldisulfide TiS_2,TaS_2 etc (30)	Graphitoxid (31)	Übergangsmetalloxichloride FeOCl,TiOCl etc (32)
Wasser	+	+	+	+
Alkohole	+	+	+	+
Ammoniak		+	+	+
Amine	+	+	+	+
Dimethylsulfoxid	+	+	+	+
Dimethylformamid	+	+	+	+
Pyridin	+	+	+	+

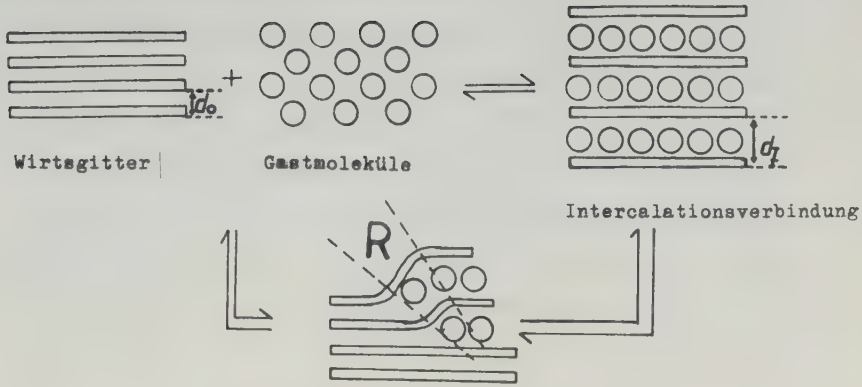
Tabelle 2 Typische Wirtsgitter und Gastmoleküle für topochemische Einlagerungs- oder Austauschreaktionen

Das Wirtsgitter besteht aus zweidimensional unendlichen Schichten. Innerhalb der Schichten sind die Bindungen relativ fest, senkrecht dazu jedoch relativ locker. Die Van der Waals-Dicke einer Schicht ist durch den Schichtabstand d_o charakterisiert, der in vielen Fällen direkt röntgenographisch bestimmt werden kann. In

Gegenwart von Gastmolekülen, die sowohl aus einer flüssigen Phase wie auch aus der Gasphase stammen können, dringen diese nun vom Rande her in das Wirtsgitter ein und vergrößern den Schichtabstand auf d_I. Es ist unwahrscheinlich, daß bei dieser Reaktion mit der Keimbildung die Schicht in ihrer Gesamtheit den Abstand ändert. Experimentelle Beobachtungen weisen daraufhin, daß die Schicht zunächst elastisch deformiert wird (33). Die Kinetik der Einlagerung wird also unter anderem direkt von der Elastizität der einzelnen Schichten beeinflußt. Schreitet die Reaktion dann im Kristall fort, so bleibt die Schicht nur dann intakt, wenn bei der Deformation an der Reaktionsfront die Elastizitätsgrenze nicht überschritten wird. Ist dieses nicht der Fall, muß die Schicht an der Reaktionsfront zerbrechen und der Einkristall wandelt sich bei der Reaktion in ein mikrokristallines Gefüge um, das allerdings stark texturiert sein kann. Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß sowohl die Größe der Gastmoleküle als auch die elastischen Eigenschaften des Wirtsgitters eine entscheidende Rolle bei Einlagerungsreaktionen spielen.

Nach Beendigung der Reaktion sind in der Intercalationsverbindung alle Deformationen wieder aufgehoben. Die Schichten, die im Wirtsgitter direkt aufeinandergestapelt waren, sind nun durch Schichten von Gastmolekülen voneinander getrennt. Die Zunahme des Schichtabstandes von $\Delta d = d_I - d_o$ kann gewöhnlich mit der Größe und der Geometrie der Gastmoleküle korreliert werden.

Austauschreaktionen verlaufen ganz analog. Die Gastmoleküle der Ausgangsintercalationsverbindung werden durch die neuen Gastmoleküle verdrängt. Auch hier spielen die elastischen Eigenschaf-



Übergangszustand mit elastisch deformierten Schichten an der Reaktionsfront R

Abb. 4 Topochemische Einlagerungsreaktion

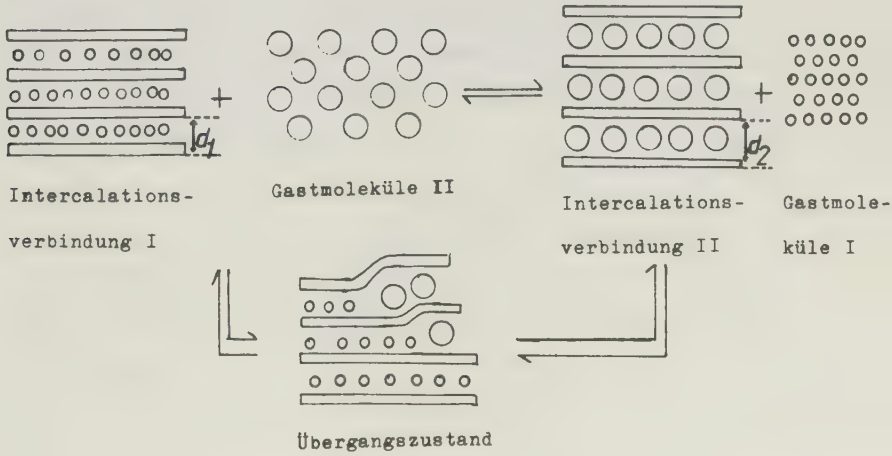


Abb. 5 Topochemische Austauschreaktion

ten der Wirtsgitterschicht noch eine wichtige Rolle. Wegen der leichten Beweglichkeit der zu verdrängenden Gastmoleküle ist die einzelne Schicht jedoch nicht so starr fixiert wie bei der Einlagerungsreaktion. Außerdem ist der Absolutbetrag der Deformation beim Einbau gleich großer Gastmoleküle im Falle der Austauschreaktion geringer, da $\Delta d_A = d_2 - d_1$ und $d_1 > d_o$ ist. Der Einfluß der elastischen Eigenschaften der Wirtsgitterschichten kann im Fall einer Austauschreaktion durch geeignete Wahl der zu verdrängenden Komponente häufig geringer gehalten werden als im Fall einer Einlagerungsverbindung.

In den meisten Fällen laufen sowohl die Einlagerungsreaktionen wie auch die Austauschreaktionen reversibel ab. Die zweidimensionale Struktur der einzelnen Schichten des Wirtsgitters bleibt in praktisch allen Fällen erhalten. Die Schichten bleiben auch in Richtung der Stapelachse zueinander parallel geordnet, d.h. die Reaktion verläuft topochemisch. Die Schichten können sich aber dabei parallel zueinander regelmäßig oder statistisch verschieben.

Für den Fall, daß gesichert ist, daß die Reaktion topochemisch abläuft, kann man zur Bestimmung des Schichtabstandes auf Einkristalluntersuchungen verzichten. Auch Pulveraufnahmen geben dann den richtigen Schichtabstand an, denn hier entspricht ein starker Reflex mit kleinem Θ-Wert dem Schichtabstand d_I (34).

In vielen Fällen laufen die Einlagerungsreaktionen auch für den Fall, daß es sich um echte, topochemische Reaktionen handelt, in welchen die einzelnen Schichten unversehrt bleiben,

nicht streng reversibel. Das hängt damit zusammen, daß die Keimbildung für die Hin- und Rückreaktion völlig unterschiedlich sein kann. Die Keimbildung ist ja, wie bereits ausgeführt wurde, mit einer elastischen Deformation verbunden. Wenn die Schichten etwa polar sind, kann dieses für die Hin- und Rückreaktion zu völlig unterschiedlichen Mechanismen führen. Um aus kinetischen Messungen Aussagen über die topochemische Natur der Reaktion machen zu können, braucht man daher in allen Fällen sehr eingehende Studien.

3.2. Neukristallisation

Es könnte aber auch sein, daß die verschiedenen Solvate oder Addukte, die im Laufe dieser Arbeit untersucht wurden, nicht topochemisch entstehen, sondern durch eine Neukristallisation. Eine Neukristallisation ohne topochemische oder epitaktische Einflüsse erfordert stets die Existenz oder das intermediäre Auftreten einer flüssigen Phase. Da es in diesem Fall möglich wird, daß das Reaktionsprodukt eine Kristallstruktur annimmt, die mit der des Ausgangsproduktes nicht mehr die geringste Ähnlichkeit hat, sollte eine Neukristallisation insbesonders dann stattfinden, wenn das unter Normalbedingungen stabile Addukt sich strukturell sehr vom Edukt unterscheidet.

4. Die De- und Rehydratisierung des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats

Fichte und Flanagan untersuchten die Kinetik der Dehydratisierung des Tetrahydrats zum Anhydrid (14). Sie fanden, daß die Reaktion reversibel abläuft. Aus ihren Beobachtungen schlossen sie, daß die Kupferformiatschichten während dieses Prozesses nicht aufbrechen, sondern erhalten bleiben. Erst nach einer Serie von zehn schnellen Dehydratisierungs-Rehydratisierungszyklen soll der Schichtcharakter des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat-Kristalls zerstört sein. Die Kontraktion eines Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat-Kristalls beträgt nach ihren Angaben bei der Dehydratisierung 15.9% entsprechend einer Abnahme des Abstandes der Kupferformiatebenen von 623pm auf 524pm im wasserfreien Produkt.

Diese Ergebnisse wurden teils durch Untersuchungen von röntgenographischen Pulveraufnahmen, teils durch die gemessenen Kinetiken der Dehydratisierung gewonnen. Der Erhalt des Einkristallcharakters wurde jedoch nicht über röntgenographische Einkristallaufnahmen abgesichert.

Um festzustellen, ob die Reaktion wirklich unter Erhalt des Einkristallcharakters abläuft, wurden die De- und Rehydratisierung des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats röntgenographisch an Einkristallen untersucht. Dazu wurden, wie auch für alle weiteren Reaktionen und Umsetzungen, Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat-Kristalle benötigt. Ihre Darstellung ist bereits in der Literatur beschrieben (35). Für die eigenen Arbeiten hat sich jedoch fol-

gende, modifizierte Arbeitsvorschrift bewährt:

4.1. Darstellung von Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat-Kristallen

Auf einem heizbaren Magnetführer wurde bei Raumtemperatur basisches Kupferkarbonat $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$ solange in 50%ige Ameisensäure eingetragen, bis die anfangs heftige CO_2-Entwicklung deutlich nachließ. Die Reaktion wurde durch Erhitzen bis in die Nähe des Siedepunktes beschleunigt. Das Ende der Reaktion war erreicht, als sich neu eingerührtes, basisches Kupferkarbonat auch beim Verdünnen der heißen, intensiv blau gefärbten Lösung mit destilliertem Wasser nicht mehr löste. Der Rest ungelösten Kupferkarbonats wurde mit wenig 30%iger Ameisensäure gelöst. Die klare, tiefblaue Lösung wurde kurz aufgekocht, durch feines Filterpapier filtriert und in ein kristallkeimfreies Becherglas zum Abkühlen und Auskristallisieren umgefüllt. Die Nutsche, die Saugflasche und das Becherglas wurden zuvor mit destilliertem Wasser gespült und im Trockenschrank auf 70 - 80°C vorgewärmt. Sie wurden alle im noch feuchten Zustand verwendet.

Aus der erkalteten Lösung kristallisierten im Laufe weniger Tage schöne, hellblaue, völlig klare, tafelförmige Kristalle aus. Sie hatten Kantenlängen in der Größenordnung von einem Zentimeter. Die Kristalle wurden abfiltriert und noch im feuchten Zustand in einem Präparategläschen luftdicht verschlossen.

4.2. Vorsichtsmaßnahmen

Es wurde unterlassen, die Kristalle zu trocknen, z.B. durch Wa-

schen mit Ethanol und Ether, da sie dann augenblicklich Kristallwasser verlieren und hellblau-undurchsichtig werden.

Wässrige Kupfer(II)formiatlösungen wurden immer nur kurzzeitig zum Sieden erhitzt, da bei längerem Kochen ein Teil des Kupfers reduziert wird und als rotbrauner Niederschlag (vermutlich Cu_2O) (36) ausfällt. Außerdem mußte eine Kristallkeimbildung in der noch warmen Lösung vermieden werden, weil in heißer Lösung wasserärmere Kupfer(II)formiate stabil sind. Durch Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen wurden folgende Kupferformiate erhalten:

Kristallisationstemperatur:

unter	40°C	: Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat	$Cu(CHO_2)_2 \cdot 4H_2O$
50 bis	70°C	: Kupfer(II)formiat-Dihydrat	$Cu(CHO_2)_2 \cdot 2H_2O$
über	85°C	: Kupfer(II)formiat-Anhydrid	$Cu(CHO_2)_2$

Dieses Verhalten bei der Kristallisation wurde bereits in der älteren Literatur beschrieben (37).

Der größte Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat-Einkristall, den ich erhielt, wuchs im Laufe von 2 bis 3 Wochen in einem 5L-Enghals-Erlenmeyer-Gefäß. Seine Dimensionen waren so groß (etwa 5x4x3cm), daß er nicht mehr durch den Hals des Erlenmeyerkolbens gebracht werden konnte.

4.3. Röntgenographische Untersuchung der De- und Rehydratisierung

4.3.1. Methode

Um festzustellen, ob der Einkristallcharakter des Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrats bei der De- und Rehydratisierung erhalten bleibt, wurde ein kleiner Einkristall dieser Verbindung so auf einem Goniometerkopf aufgeklebt, daß die Stapelachse der Schichten (c-Achse) mit der Drehachse des Goniometerkopfes zusammenfiel. In diesem Fall kann eine Änderung des Schichtabstandes, der durch den Abbau oder Wiedereinbau des Wassers hervorgerufen wird, direkt in einer Drehkristallaufnahme festgestellt werden. Der Habitus des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats wurde bereits früher bestimmt (14) und ist in Abb. 6 wiedergegeben.

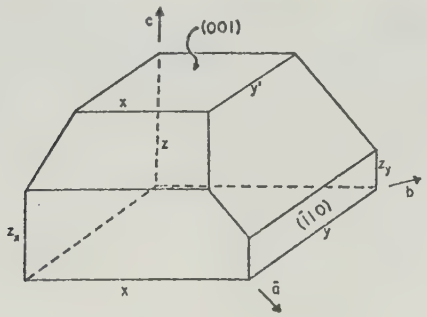


Abb. 6 Habitus des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats

Um den Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat-Kristall unter kontrollierten Bedingungen untersuchen zu können, wurde ein angefeuchtetes 2mm-Markröhrchen über ihn gestülpt und luftdicht auf den Goniometerkopf aufgeklebt. Aus den Schichtlinienabständen der Drehkristallaufnahme (Abb. 7) ergab sich die c-Achse des Tetrahydrats zu

c = 634.6pm. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem von Kiriyama et al. (13) überein (635 ± 2pm). Dann wurde das 2mm-Markröhrchen geöffnet und der Kristall in einem Exsikkator zunächst einige Stunden bei Normaldruck über Tetraphosphordecaoxid, dann über Nacht im schwachen Vakuum und dann zwei Tage im Ölpumpenvakuum über diesem Trockenmittel entwässert. Anschließend wurde das 2mm-Markröhrchen wieder zugeschmolzen. Der durch die Entwässerung sehr stark dejustierte Kristall wurde nachjustiert. Die dann angefertigte Drehkristallaufnahme (Abb. 8) zeigte, daß sein Einkristallcharakter jedoch eindeutig erhalten geblieben war. Die aus dieser Aufnahme berechnete neue c-Achse beträgt 367.3pm und ist damit gegenüber der c-Achse im Tetrahydrat um 267.3pm (≙42%) verkürzt. Anschließend wurde der entsprechende Weißenbergäquator des Anhydrids aufgenommen. Diese Aufnahme unterscheidet sich deutlich vom entsprechenden Äquator des Tetrahydrats. Zum Vergleich sind beide Weißenbergaufnahmen in Abb. 9 und Abb. 10 wiedergegeben. Die Werte der reziproken Achsen des Anhydrids sind $a^* = 1.436 \cdot 10^{-3} pm^{-1}$ und $b^* = 1.245 \cdot 10^{-3} pm^{-1}$. Der Winkel zwischen beiden Achsen beträgt 90°. Daraus kann man schließen, daß die monokline Symmetrie des Gitters erhalten geblieben ist. Die intensiven Reflexe in der Weißenbergaufnahme stammen von den Diagonalen (hh0).

Zur Rehydratisierung wurde das 2mm-Markröhrchen wieder geöffnet. Aus einer sehr feinen Pipette wurde mit etwa einem Tropfen einer ungefähr halbgesättigten, wässrigen Kupferformiatlösung die Innenseite des 2mm-Markröhrchens benetzt und dieses dann wiederum zugeschmolzen. Nach einigen Minuten konnte man unter der Stereolupe deutlich erkennen, daß sich der Kristall verändert

Abb. 7 Drehkristallaufnahme des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats um die c-Achse

Abb. 8 Drehkristallaufnahme des Kupfer(II)formiat-Anhydrids um

Abb. 9 Weißenberg-Äquator des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats in der a-b-Ebene

Abb. 10 Weißenberg-Äquator des Kupfer(II)formiat-Anhydrids in der a-b-Ebene

hatte. Zwei Tage später wurde eine Drehkristallaufnahme (Abb. 11) angefertigt. Auch hier war der Kristall zunächst sehr stark dejustiert. Die optimale Justierung wurde mit der Einstellung erreicht, in der der Tetrahydratkristall im Anfang justiert war. Es lagen wiederum nur Einkristallreflexe vor. Allerdings war der Einkristall in mehrere Blöcke zerbrochen, die um mehr als 10° gegeneinander verwinkelt waren. Justierte man einen stark verwinkelten Block, so dejustierte man damit einen anderen. Eine genaue Justierung war also nicht mehr möglich. Der Wert für die c-Achse, der aus dieser Aufnahme erhalten wird, beträgt 656pm. Da nur die erste Schichtlinie auswertbar war, ist die Abweichung vom Wert für das Tetrahydrat nicht signifikant. Offenbar ist also wiederum das Tetrahydrat entstanden.

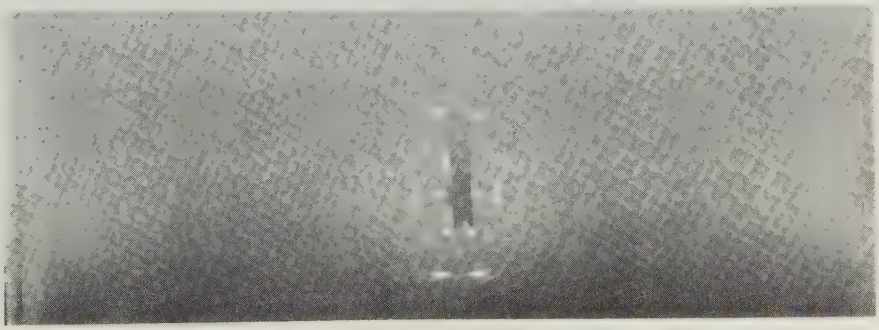


Abb. 11 Drehkristallaufnahme des rehydratisierten Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrats

4.3.2. Diskussion der Einkristallaufnahmen

Da aus röntgenographischen Einkristallaufnahmen wesentlich mehr Informationen erhalten werden können als aus Pulveraufnahmen, sollen meine Ergebnisse, die mit denen von Fichte und Flanagan (14) in einigen Punkten nicht übereinstimmen, kurz dargestellt werden. Der wesentliche Unterschied zu Fichte und Flanagan besteht darin, daß ich an Einkristallen eine Verkürzung der c-Achse um 267.3pm festgestellt habe, was ziemlich genau der Dicke einer Wasserschicht entspricht, während nach Fichte und Flanagan die Abstandsänderung der Schichten nur 99pm beträgt.

Nimmt man an, daß das hexagonal geordnete Wasser in den Schichten des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats etwa die gleiche Dichte hat wie im gewöhnlichen, hexagonalen Eis ($D = 0.916 g/cm^3$), so benötigt ein Wassermolekül $27.4 \cdot 10^6 pm^3$. Im Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat entspricht das pro Elementarzelle ($8H_2O$) einem Platzbedarf von $V_o = 219.2 \cdot 10^6 pm^3$. Nach meinen Untersuchungen verringert sich das Volumen pro Elementarzelle bei der Dehydratisierung um

$$\Delta V = \vec{a}_1 \times \vec{b}_1 \times \vec{c}_1 - \vec{a}_2 \times \vec{b}_2 \times \vec{c}_2 \qquad \text{(Index 1: Tetrahydrat, 2: Anhydrid)}$$

$$= ab(c_1 \sin\beta_1 - c_2 \sin\beta_2)$$

$$= 818 \cdot 815\ (635 \sin 101^\circ - 367.3 \sin 123^\circ)\ pm^3$$

$$= 210 \cdot 10^6 pm^3$$

Dieses sind 96% des theoretisch berechneten Wasservolumens. Nach Fichte und Flanagan wird jedoch lediglich eine Volumenverringerung von

$$\Delta V = 818 \cdot 815 \cdot 99 pm^3$$

$$= 66 \cdot 10^6 pm^3$$

erreicht. Das sind lediglich 30% des zu erwartenden Wertes. Dies

würde bedeuten, daß diese Autoren im vorliegenden Fall im statistischen Mittel nur etwa aus jeder dritten oder vierten Wasserschicht das Wasser entfernten und damit eine bisher noch nicht beobachtete Zwischenstufe zwischen dem Tetrahydrat und dem Anhydrid gefunden haben. Unter diesem Gesichtspunkt müßten die Aussagen über mehrere De- und Rehydratisierungszyklen bei Fichte und Flanagan etwas anders interpretiert werden: Würde der Kristall nämlich nur partiell de- und rehydratisiert, dann wäre bei diesen Autoren der Angriff auf den Kristall wesentlich schwächer verlaufen, denn die entsprechende mechanische Beanspruchung der Schichten als Folge einer geringeren Deformation fiele wesentlich schwächer aus. Ihre Aussage, daß die Kupferformiatschichten erst nach 10 raschen De- und Rehydratisierungszyklen zerstört sind, wäre durch die wesentlich schwächere Belastung der Schichten während der einzelnen Reaktionen gut verständlich. Allerdings steht diese Aussage auch in keinem Widerspruch mit der eigenen Annahme, daß sich der Kristall bei diesen Reaktionen in einzelne, gegeneinander dejustierte Pakete aufspaltet. Man muß an dieser Stelle auch noch einmal betonen, daß Fichte und Flanagan keine Einkristalluntersuchungen durchgeführt haben, sondern daß sie ihre Aussagen im wesentlichen aus dem zeitlichen Verlauf der Gewichtsänderungen und aus den damit gekoppelten Veränderungen im Verlauf der Reaktionsfront, die sie unter dem Mikroskop verfolgten, herleiten.

Im Widerspruch zu diesen Ausführungen steht jedoch, daß diese Autoren Reaktionsgrade der Dehydratisierung bis zu 90% angeben. Diese Angaben beruhen auf gravimetrischen Messungen.

Es muß daher die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß sich Fichte und Flanagan bei der Indizierung des Pulverdiagramms des Anhydrids geirrt haben. Die Interferenz, die sie als (001)- oder (002)-Reflex indiziert haben, wäre dann in Wirklichkeit ein anderer Reflex, und damit wäre die Angabe über den Schichtabstand grundsätzlich falsch. Meine Indizierung der Pulveraufnahme (siehe Anhang) ergibt in der Tat, daß es sich bei der ersten, starken Interferenz mit dem d-Wert von 525.5pm um den (110)-Reflex handelt. Der von Fichte und Flanagan als (001) indizierte Reflex hatte ebenfalls eine hohe Intensität und einen d-Wert von 524pm.

Die in diesen Untersuchungen gefundene Störung der dreidimensionalen Ordnung bei der De- und Rehydratisierung steht ebenfalls in einem gewissen Widerspruch zu dem formalen Reaktionsmechanismus, den Fichte und Flanagan annehmen. Nach ihnen soll die Reaktionsfront durch den gesamten Kristallquerschnitt hindurch gleichmäßig, d.h. nicht in parabolischer Form von den Rändern zu den mittleren Schichten hin, ins Innere des Kristalls vordringen. Offensichtlich findet aber die Keimbildung der neuen Phase an vielen Stellen der Oberfläche gleichzeitig und unabhängig voneinander statt. Würde die Reaktionsfront gleichmäßig und in einer ebenen Front ins Innere vordringen, so müßte man einerseits erwarten, daß die äußeren Schichten extrem stark elastisch deformiert werden, andererseits sollten jedoch keinerlei mechanische Zerstörungen auftreten, da durch diese die Gleichmäßigkeit der Reaktionsfront stark beeinträchtigt würde.

Durch die Dehydratisierung wurde der Kristall sehr stark dejus-

tiert. Die Winkelschlitten des Goniometerkopfes, die parallel zu den Diagonalen aus der a- und b-Achse des wasserhaltigen Kristalls standen, mußten um +8.4° und -14.8° nachjustiert werden. Mit dieser Nachjustierung wurde die in Abb. 8 wiedergegebene Drehkristallaufnahme erhalten. Wegen der deutlichen Vergrößerung der Reflexe konnte sie nicht mehr ideal justiert werden.

Die starke Dejustierung konnte durch verschiedene Effekte hervorgerufen werden:

a) Häufig sind die verwendeten Klebemittel wasserempfindlich. Ändert man drastisch den Wasserdampfpartialdruck über ihnen, so können sie sich verziehen. In allen Fällen kann aber der Kristall exakt nachjustiert werden. Der Einfluß des Klebemittels auf eine Dejustierung kann nur in einer Statistik genau studiert werden.

b) Durch die starke Kontraktion der c-Achse um 42% bei der Dehydratisierung entstanden Spalten im Kristall. Zwei Kristallteile, die durch einen Spalt voneinander getrennt sind, sind um den Spaltwinkel gegeneinander dejustiert. Eine exakte Nachjustierung ist in diesem Fall nicht mehr möglich. In der Tat sind die Röntgeninterferenzen zu Sicheln aufgeweitet, die eine exakte Justierung nicht mehr zulassen. Da der Kristall aber trotzdem noch recht gut justiert werden konnte, scheint der Einfluß der Spaltenbildung zwar deutlich nachweisbar, aber nicht von großer Bedeutung für die starke Dejustierung bei der Dehydratisierung gewesen zu sein.

c) In der Tetrahydratphase liegt zwischen der a- und c-Achse der monokline Winkel $\beta = 101.08°$ vor. Verkleinert man nun den Schichtabstand, so gibt es prinzipiell drei Möglichkeiten, die alle quantitativ betrachtet werden können:

- Verkleinert man den Schichtabstand genau in Richtung der Schicht-

normalen, d.h. ohne die einzelnen Schichten lateral gegeneinander zu verschieben, so vergrößert sich der monokline Winkel. Bei der vorliegenden Kontraktion der c-Achse um 267.3pm würde ein monokliner Winkel von 111° resultieren. Der Kristall würde dann um etwa 10° bei der Dehydratisierung dejustiert.

- Verkleinert man den Schichtabstand genau in Richtung der c-Achse, so würden die einzelnen Schichten ein wenig lateral gegeneinander verschoben werden. Der monokline Winkel würde sich jedoch nicht verändern und der Kristall würde durch den Dehydratisierungsprozess nicht dejustiert.

- Nimmt man jedoch an, daß sich die Längen der realen a- und der realen b-Achse bei der Dehydratisierung nicht drastisch ändern, so kann man für diesen Fall ebenfalls den monoklinen Winkel berechnen. Diese Annahme wird dadurch plausibel, daß der Schichtcharakter der Kupferformiatschichten bei der Dehydratisierung intakt bleibt. Große Stauchungen oder Dehnungen der Schichten in der einen oder anderen Richtung sollten daher nicht erwartet werden. Da die reziproken Achsen a^* und b^* aus der Weißenbergaufnahme bekannt sind, läßt sich der Winkel β berechnen. Im monoklinen System gelten zwischen den realen und reziproken Achsen folgende Beziehungen:

$$a = \frac{1}{a^* \sin \beta} \qquad b = \frac{1}{b^*} \qquad c = \frac{1}{c^* \sin \beta}$$

Die b-Achse berechnet sich somit zu b = 803.3pm. Sie hat sich bei der Dehydratisierung somit um 11.7pm (≙ 1.4%) verkürzt. Die Stauchung ist also nicht sehr groß. Nimmt man an, daß die a-Achse auch im Anhydrid eine Länge von etwa 818pm hat, so findet man für den monoklinen Winkel ($a^* = 1.436 \cdot 10^{-3} pm^{-1}$) $\beta = 122°$. Eine

Vergrößerung des monoklinen Winkels auf diesen Wert, bedeutet, daß sich die Schichten bei der Dehydratisierung lateral gegeneinander in Richtung der a-Achse um etwa 0.08 bis 0.09 Einheiten dieser Achse verschieben müßten. Eine Verschiebung in dieser Größenordnung erscheint auch sinnvoll, da nicht anzunehmen ist, daß bei einer Verkürzung des Schichtabstandes ohne eine laterale Verschiebung eine optimale Wechselwirkung zwischen den Atomen verschiedener Schichten erreicht wird. Im Fall einer Vergrößerung des monoklinen Winkels auf etwa 120° müßte sich der Kristall bei der Dehydratisierung um etwa 20° dejustieren. Dieses stimmt grössenordnungsmäßig gut mit dem Betrag überein, um den der wasserfreie Kristall nachjustiert wurde. Weiterhin stimmt diese Annahme sehr gut mit den Ergebnissen überein, die aus der Indizierung der Pulveraufnahme des Anhydrids (siehe Anhang) gewonnen wurde. Dort wurde der reziproke Wert der c-Achse erhalten. Da aus der Drehkristallaufnahme die reale c-Achse bestimmt wurde, läßt sich der monokline Winkel berechnen: Da $c = 367.3$pm und $c^{*} = 3.259 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{pm}^{-1}$, ergibt sich $\beta = 123.4^{\circ}$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem oben geforderten von 122° überein.

Die Drehkristallaufnahme des rehydratisierten Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats (Abb. 11) war nicht mehr justierbar. Es können aber folgende Aussagen gemacht werden: Pulverlinien treten nicht auf, alle Reflexe sind Einkristallreflexe. Die Reaktion ist also zumindest scheinbar topochemisch. Die Reflexe sind stark verbreitert und zwar umso mehr, je höher die zugehörigen hkl-Werte sind. In der offenbar wieder entstandenen Tetrahydratphase handelt es sich aber offensichtlich nur mehr um eine Pseudomorphose mit einer ausgeprägten Vorzugsorientie-

rung. Durch die erneute elastische Deformation der Schichten, bei der unter Umständen auch die Elastizitätsgrenze überschritten wurde, entstanden Schichtpakete, die nicht mehr streng parallel zueinander geordnet sind, so daß sich allenfalls nur noch ein Paket exakt justieren läßt, alle anderen Pakete aber dejustiert blieben. Geht man davon aus, daß die Keimbildung für die Rehydratisierung an vielen Stellen gleichzeitig einsetzt, dann wäre zwar innerhalb kleiner Schichtpakete die kristalline Form erhalten geblieben, insgesamt gesehen wäre aber eine polykristalline Pseudomorphose entstanden. Der zweidimensionale Charakter des Kristallgefüges wäre auf jeden Fall mehr oder weniger stark erhalten geblieben. Man könnte aber prinzipiell noch zwischen zwei Möglichkeiten unterscheiden: Im ersten Fall wären die Schichten als ganze intakt geblieben, während im zweiten Fall die Schichten auch innerhalb der Schichtebene in einzelne Blöcke zerfallen wären. Beide Möglichkeiten könnten durch die Untersuchung der Halbwertsbreiten der (h00)- und (hk0)-Reflexe unterschieden werden. Falls die Schichten selbst in mehrere Blöcke zerfallen, sollte eine sehr starke Verbreiterung dieser Reflexe auftreten, während in dem Fall, daß die Schichten als ganze intakt bleiben und nicht mechanisch verbogen werden, eine geringe Halbwertsbreite dieser Reflexe resultieren sollte. Eine Untersuchung der Halbwertsbreiten wurde jedoch nicht durchgeführt, weil die Reflexe nicht eindeutig indiziert werden konnten.

Zusammen mit der Indizierung des Pulverdiagramms können aus den Einkristallaufnahmen des Kupfer(II)formiat-Anhydrids alle kristallographischen Daten dieser Verbindung ermittelt werden. Sie sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Symmetrie	monoklin
Gitterkonstanten	a = 833.7pm b = 803.3pm ß = 123.4° c = 367.3pm
Volumen der Elementarzelle	$V_{EZ} = 205.36 \cdot 10^6 pm^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 2
Dichte	röntgenographisch: $D_X = 2.49 g/cm^3$
Spaltbarkeit	vollkommen nach 001

Tabelle 3 Kristallographische Daten des Kupfer(II)formiat-Anhydrids

Da nun die monoklinen Winkel des Tetrahydrats und des daraus hergestellten Anhydrids bekannt sind, läßt sich der Schichtabstand d = c sin ß für beide Verbindungen angeben:

Tetrahydrat: d_1 = 622.8pm

Anhydrid : d_2 = 306.6pm Δd = 316.2pm

Die Abstandsänderung der Schichten beträgt also bei der Dehydratisierung -50.8% und bei der Rehydratisierung +103%! Die beobachteten Zerstörungen am Kristall werden bei Veränderungen in diesen Größenordnungen gut verständlich.

Auch die a- und die b-Achse werden von diesen Prozessen betroffen: Während sich die b-Achse bei der Dehydratisierung von 815pm auf 803.3pm (≙ 1.4%) verkürzt, verlängert sich die a-Achse von 818pm auf 833.7pm (≙ 1.9%). Die Gesamtfläche einer Schicht aus Kupferformiat pro Elementarzelle ändert sich somit praktisch

nicht ($67.0 \cdot 10^4 pm^2$ im Anhydrid gegenüber $66.7 \cdot 10^4 pm^2$ im Tetrahydrat, entsprechend einer Vergrößerung um 0.5%). Die röntgenographische Dichte des hier erhaltenen Anhydrids ($D_x = 2.49 g/cm^3$) ist etwas geringer als die röntgenographische Dichte des in kristalliner Form gezüchteten, königsblauen Kupfer(II)formiat-Anhydrids ($D_x = 2.580 g/cm^3$) (17).

4.3.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Als Resultat der Einkristalluntersuchungen muß festgestellt werden, daß die Dehydratisierung des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats mit Sicherheit topochemisch verläuft. Die Fernordnung in Richtung der Stapelachse (c-Achse) wird durch die starke Kontraktion des Schichtabstandes um mehr als 50% insofern gestört, als der Kristall Spalten und Risse bekommt, über die hinweg keine Wechselwirkungen zwischen benachbarten Schichten mehr möglich sind und durch die der Einkristallcharakter in der dritten Dimension über große Entfernungen gestört wird. Die Tatsache, daß die Röntgeninterferenzen zu Sicheln aufgeweitet sind, kann durch diese Verwinkelungen zwischen den einzelnen Schichtpaketen gut erklärt werden. Eine andere Erklärung für diese Beobachtung wäre, daß die Schichten durch die Dehydratisierung mechanisch deformiert und verbogen werden.

Im Fall der Rehydratisierung beträgt die Aufweitung des Schichtabstandes mehr als 100%. Hierdurch werden starke Zerstörungen am Einkristallcharakter hervorgerufen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß schon die Dehydratisierung zu mechanischen Störungen führt, obwohl die Reaktion streng topochemisch ver-

läuft, kann man folgern, daß die topochemische Rehydratisierung diese Störungen noch einmal verstärken muß. Es besteht kein auch nur annähernd experimentell gesicherter Hinweis, daß die Rehydratisierung nicht auch topochemisch verläuft.

5. Die Umsetzung mit Ammoniak und verwandten Verbindungen

Um den topochemischen Charakter der Solvatisierungsreaktion zu prüfen, wurde in weiteren Versuchen probiert, anstelle von Wasser andere, polare Moleküle in das Schichtengitter des Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrats einzubauen. Dabei sind, wie schon früher allgemein erwähnt, zwei Möglichkeiten diskutabel, nämlich der Ersatz des Wassers im Tetrahydrat durch die gewünschten, polaren Moleküle oder die Aufnahme dieser Moleküle in das dehydratisierte Kupfer(II)formiat. Zunächst soll das Verhalten gegen Ammoniak, Methylamin und Pyridin beschrieben werden.

5.1. Die Reaktion mit Ammoniak

Das bei Raumtemperatur stabile Ammoniak-Addukt des Kupfer(II)-formiats mit der Zusammensetzung $Cu(CHO_2)_2 \cdot 4NH_3$ wird durch Behandeln von wasserfreiem Kupfer(II)formiat mit gasförmigem Ammoniak dargestellt (38). Es hat bei 15.5°C einen Ammoniakpartialdruck von 15.7mbar (≙ 11.8 Torr) (39). Da die Ammoniakaufnahme und -abgabe reversibel verläuft, besteht eine sehr große Ähnlichkeit zum Kupfer(II)formiat - Wasser - System, wo die De- und Rehydratisierung des analog zusammengesetzten Tetrahydrats ebenfalls reversibel erfolgt.

Bei den Untersuchungen, ob das Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat sein

Kristallwasser gegen Ammoniak austauscht, ergaben sich grundsätzliche experimentelle Schwierigkeiten, denn Kupfer(II)formiat ist in wässrigem Ammoniak außerordentlich gut löslich (40). Nach der Benetzung eines Kristalls mit einem Tropfen wässrigen Ammoniaks schien als einzige Reaktion die rasche Auflösung des Kristalls unter blau-violett-Färbung der flüssigen Phase einzutreten.

Um den störenden Einfluß der flüssigen Phase auszuschalten, wurde Ammoniakgas bei Raumtemperatur über Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat-Kristalle geleitet. Auch hier vertiefte sich die Farbe der Kristalle schlagartig nach blau-violett. Aber bald darauf konnte man erkennen, daß die Kristalle von einer hochviskosen, intensiv gefärbten Flüssigkeit überzogen waren. Von größeren Kristallen konnte nach einiger Zeit diese Flüssigkeit mit einem saugfähigen Papier entfernt werden. Darunter erschien wieder der ursprüngliche Kristall. Er war zwar ein wenig kleiner geworden, sah aber ansonsten völlig unverändert aus. Zur Erklärung für diese Reaktion muß man annehmen, daß das Ammoniakgas an der Oberfläche des Kristalls absorbiert wird und dort mit dem Kupfer(II)formiat reagiert. Dabei werden vier Moleküle Wasser pro reagierendem Kupferion frei, die dann offensichtlich ausreichen, um das neugebildete Kupfer(II)formiat-Ammoniakat zu lösen.

In einem weiteren Versuch wurden Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat-Kristalle mit flüssigem Ammoniak in der Nähe seines Siedepunktes (-33.4 °C) behandelt. Auch hier konnte lediglich beobachtet werden, daß sich die Kristalle langsam auflösten. Eine Austausch-

reaktion des Kristallwassers gegen Ammoniak konnte also am Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat nicht beobachtet werden.

Um festzustellen, ob die Reaktion von gasförmigem Ammoniak mit entwässertem Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat in einer topochemischen Einlagerungsreaktion abläuft, wurde ein kleiner Kristall des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats auf einem Goniometerkopf unter einem 2mm-Markröhrchen genauso präpariert, entwässert und dann noch einmal justiert, wie diese bereits im Kapitel über die Dehydratisierung des Tetrahydrats beschrieben ist. Dann wurde der Goniometerkopf mit dem wasserfreien Kristall und geöffnetem Markröhrchen wieder in einen Exsikkator gestellt. Der Exsikkator wurde evakuiert und anschließend mit getrocknetem Ammoniakgas sehr langsam gefüllt. Dabei verfärbte sich der Kupfer(II) formiat-Kristall sehr schnell nach blau-violett und dehnte sich in Richtung der ursprünglichen c-Achse um etwa das zwei- bis dreifache seiner ursprünglichen Höhe aus. Ansonsten blieb seine äußere Form völlig unverändert. Nach Abschluß der Reaktion wurde das Markröhrchen wieder zugeschmolzen und mit einer Drehkristallaufnahme der Einkristallcharakter des Reaktionsproduktes geprüft.

In dieser Aufnahme wurden keine Einkristallreflexe mehr gefunden. Es lag eine typische Debye-Scherrer-Pulveraufnahme vor.

Möglicherweise war der Einkristallcharakter des Kupfer(II)formiats dadurch zerstört worden, daß die stark exotherme Reaktion sehr schnell und damit vielleicht zu heftig abgelaufen war. Da sich der "Kristall" in Richtung der Schichtnormalen

außerordentlich stark ausgedehnt hatte, während seine Dimension in der Schichtebene praktisch unverändert geblieben waren, kann nicht ausgeschlossen werden, daß bei der Verformung der Schichten an der Reaktionsfront unter gleichzeitiger, starker Temperaturerhöhung ihre Elastizitätsgrenze überschritten und deshalb der Einkristallcharakter zerstört wurde. Daher wurde diese Reaktion noch einmal unter milderen Bedingungen wiederholt. In diesem Fall wurde ein ganz analog entwässerter Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat-Kristall in einem Exsikkator dem Ammoniak-Gleichgewichtspartialdruck für das Tetraammoniakat ausgesetzt. Dazu waren etwa 50g Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat in einem Exsikkator über Tetraphosphordecaoxid entwässert worden. Nachdem das Trockenmittel aus dem Exsikkator entfernt und Ölpumpenvakuum angelegt war, wurde der Exsikkator langsam mit Ammoniakgas bis auf Normaldruck aufgefüllt. Das entwässerte Kupferformiat nahm unter Erwärmung und Verfärbung große Mengen Ammoniak auf. Um die Reaktion zum Tetraammoniakat vollständig ablaufen zu lassen, wurde über Nacht das Kupferformiat unter der Ammoniakatmosphäre stehen gelassen. Nachdem der Exsikkator erneut sehr kurz evakuiert und dann mit Luft aufgefüllt war, wurde er geöffnet und der Goniometerkopf mit dem Kupfer(II)formiat-Kristall hineingestellt. Dann wurde sofort einige Minuten lang mit der Ölpumpe evakuiert. Der Exsikkator wurde verschlossen. Der Kristall verfärbte sich nun ganz allmählich im Laufe eines Tages nach blau-violett. Um sicher zu gehen, daß der Kristall in seiner Gesamtheit reagierte, wurde er noch eine Woche über dem Tetraammoniakat aufbewahrt. Zum Öffnen des Exsikkators wurde dann der Unterdruck in ihm mit Ammoniakgas ausgeglichen. Das Markröhrchen, das den Kristall umgab, wurde sofort zugeschmolzen.

In der Drehkristallaufnahme wurden auch hier keine Einkristallreflexe gefunden. Wie im vorhergehenden Fall wurde wiederum eine typische Debye-Scherrer-Pulveraufnahme erhalten, die jedoch deutliche Texturen zeigte. Sie ist in Abb. 12 wiedergegeben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat oder sein Anhydrid keine topochemische Austausch- oder Einlagerungsreaktion mit Ammoniak eingeht. Vermutlich liegt das analog zusammengesetzte $Cu(CHO_2)_2 \cdot 4NH_3$ in einer anders aufgebauten Struktur vor, die stabiler ist als die dem Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat analoge Schichtstruktur. Es ist naheliegend, daß im Falle des Ammoniakats das Kupferion nur von Ammoniakmolekülen umgeben ist. Dazu müssen die Kupfer-Sauerstoffbindungen zu den Formiatgruppen gelöst werden. Falls aber die Kupfer-Formiat-Bindungen gelöst werden, löst sich auch der Schichtverband des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats auf. Sonderbar bleibt dabei allerdings, daß sich die Dimensionen des Kristalls in der a-b-Ebene bei der Reaktion kaum verändert haben.

5.2. Die Reaktion mit Methylamin und Pyridin

Bei der Umsetzung des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats mit Methylamin und mit Pyridin traten im Prinzip die gleichen Erscheinungen wie bei der Reaktion mit Ammoniak auf: In wässriger oder flüssiger Phase lösten sich die Kristalle rasch auf. In der Gasphase hingegen überzogen sie sich schnell mit einem dunkelblauen Flüssigkeitsfilm.

Zur röntgenographischen Prüfung wurde wiederum ein Kupfer(II)-

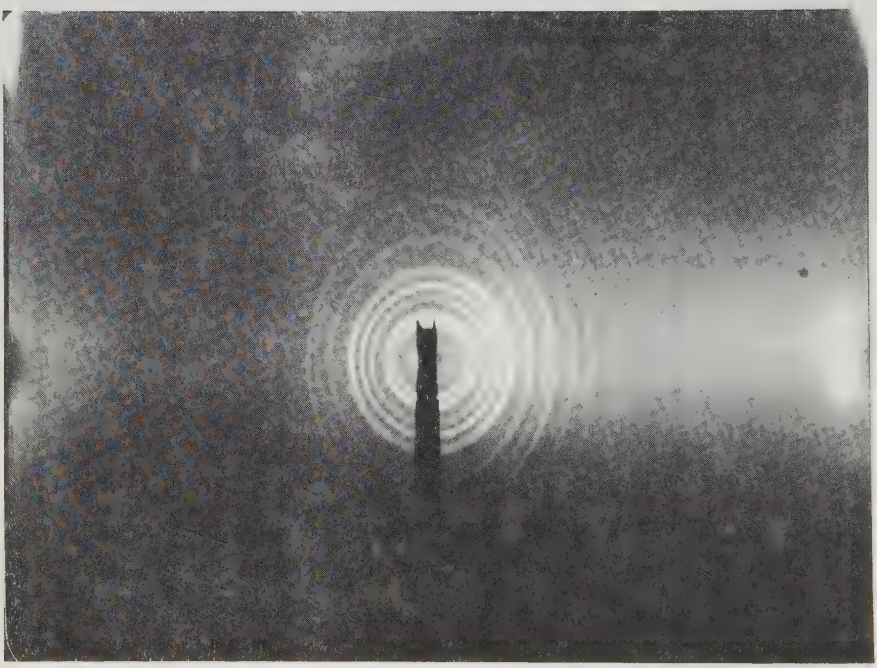


Abb. 12 "Drehkristallaufnahme" des Kupfer(II)formiat-Ammoniak-Adduktes

formiat-Tetrahydrat-Einkristall auf einem Goniometerkopf präpariert und justiert. Nach der röntgenographischen Kontrolle wurde der Goniometerkopf mit dem Kristall in einen Exsikkator gestellt und über flüssigem Pyridin drei Tage lang aufbewahrt. Auch hier bildete sich ein dunkelblauer Flüssigkeitsfilm auf dem Kristall. Die Drehkristall- und die Weißenbergaufnahme des Äquators waren jedoch mit denen des reinen Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats identisch. Dieses beweist eindeutig, daß der Kristall nur an seiner Oberfläche reagiert hatte und daß er in seinem In-

neren völlig unverändert geblieben ist.

Orientierende Versuche mit längerkettigen Aminen wie Butylamin und Octylamin ergaben, daß auch hier keine Einlagerungen, sondern lediglich Auflösungserscheinungen der Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat-Kristalle zu beobachten waren.

C

DARSTELLUNG VON DERIVATEN DES KUPFER(II)FORMIATS MIT POLAREN MOLEKÜLEN

1. Die Umsetzung mit Dimethylsulfoxid

1.1. Die Reaktion

Benetzt man einen Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat-Kristall mit einem Tropfen Dimethylsulfoxid, so tritt augenblicklich eine Reaktion unter Farbänderung des Kristalls von hellblau nach grün ein. Die äußere Form des Kristalls bleibt dabei erhalten. Auch das Dimethylsulfoxid bleibt zunächst unverändert und farblos. Erst nach mehreren Minuten beginnt der Kristall sich sehr langsam aufzulösen. Dabei färbt sich dann das farblose Dimethylsulfoxid allmählich grün.

Um die Reaktion röntgenographisch zu verfolgen, wurde von einem Einkristall des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats eine Debye-Scherrer-Aufnahme angefertigt. Der dazu ausgewählte Kristall wurde in einem Markröhrchen eingeschmolzen, um ein Austrocknen während der Röntgenaufnahme zu verhindern. Auf dem Film wurden die typischen Einkristallreflexe gefunden. Dann wurde das Markröhrchen geöffnet und der Kristall mit sehr wenig Dimethylsulfoxid benetzt. Eine neue Röntgenaufnahme ergab wiederum Einkristallreflexe, die sich zum größten Teil deutlich von denen der vorhergehenden Aufnahme unterschieden. Eine Betrachtung des Kristalls unter der Stereolupe ließ jedoch erkennen, daß der Kristall kleiner geworden war und daß er sich im Markröhrchen verdreht hatte. Die röntgenographische Beobachtung des Erhalts des Einkristallcharakters hatte deshalb keinerlei Aussagekraft. Es konnte nämlich nicht ausgeschlossen werden, daß die Reaktion mit dem Dimethylsulfoxid nur oberflächlich verlaufen war und der Kristall im

Innern noch aus dem Ausgangsprodukt in verändertem Zustand bestand. Die Lageveränderung der Reflexe wäre dann lediglich durch die Verdrehung des Kristalls im Markröhrchen zustande gekommen.

Größere Kristalle des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats, die mit Dimethylsulfoxid reagiert hatten und die mit einer Rasierklinge leicht gespalten werden konnten, zeigten in der Tat, daß die Reaktion nur an der Oberfläche verlaufen war und daß das Innere des Kristalls nicht reagiert hatte.

Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß die Reaktion an der Oberfläche des Kristalls als Neukristallisation abläuft und sich nach einiger Zeit stark verlangsamt, weil sich auf dem Kristall ein kompakter Mantel des Reaktionsproduktes bildet, der sich im überschüssigen Dimethylsulfoxid nur sehr langsam löst.

Um die Reaktion nun auf diesen Mechanismus zu prüfen, wurden 5ml Dimethylsulfoxid mit einem Gemisch aus 50ml Chloroform und 50ml n-Hexan verdünnt. In dieser Lösung sind ionische Verbindungen wie Kupfer(II)formiat praktisch unlöslich. Eine Neukristallisation sollte deshalb außerordentlich stark behindert sein, während eine Einlagerung des Dimethylsulfoxids in das Kupfer(II)-formiatgitter oder ein Austausch des Dimethylsulfoxids gegen das Wasser in diesem Gitter problemlos ablaufen könnte. Es zeigte sich nun, daß das Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat in keiner Weise mit dem in dieser Lösung vorliegenden Dimethylsulfoxid reagierte.

Intercalationsverbindungen sind gewöhnlich nur bis zu einer bestimmten Temperatur stabil. So ist das Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat nur bis 44.5°C stabil (11). Oberhalb dieser Temperatur tritt spontane Entwässerung ein. Das Tetrahydrat kann oberhalb dieser Temperatur, zumindest unter normalen Druckbedingungen, nicht mehr dargestellt werden. Aus wässriger Lösung kristallisiert oberhalb dieser Temperatur das Dihydrat aus, das eine deutlich unterscheidbare Struktur hat (15,16). Es liegt hier bereits keine eindeutige Schichtstruktur mehr vor.

Analog könnte man annehmen, daß ein Dimethylsulfoxid-Kupfer(II)-formiat-Intercalationskomplex bei Raumtemperatur bereits nicht mehr stabil ist. Aus diesem Grunde sollte festgestellt werden, ob eine Intercalation bei tieferen Temperaturen möglich ist. Diese Untersuchung konnte jedoch nicht mit reinem Dimethylsulfoxid durchgeführt werden, weil dessen Schmelzpunkt bei 18.5°C liegt. Es wurde daher das Gemisch aus 50ml n-Hexan, 50ml Chloroform und 5ml Dimethylsulfoxid in einem Bad aus Trockeneis und Aceton abgekühlt, ein Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat-Kristall hineingegeben und das System sehr langsam bis auf Raumtemperatur erwärmt. Es trat bei keiner Temperatur eine auch nur geringfügige Veränderung am Kristall auf. Damit kann ausgeschlossen werden, daß sich das Kristallwasser des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats gegen Dimethylsulfoxid zumindest unter normalen Temperatur- und Druckbedingungen austauschen läßt.

Eine Einlagerung des Dimethylsulfoxids in das Schichtengitter des dehydratisierten Kupfer(II)formiats läßt sich ebenfalls ausschliessen, denn dieses Anhydrid reagiert mit dem Dimethylsulfoxid im

Gegensatz zum reaktionsfreudigen Tetrahydrat bei Raumtemperatur nicht: Übergießt man es mit Dimethylsulfoxid, so tritt bei Raumtemperatur eine sichtbare Veränderung weder an den Kristallen noch an der flüssigen Phase auf. Das Kupferformiat bleibt als blauer Bodensatz im Dimethylsulfoxid liegen. Erst beim Erhitzen löst es sich langsam unter Grünfärbung der Lösung. Aus der gesättigten Lösung kristallisiert dann beim Abkühlen die gleiche Verbindung aus wie im Fall des Tetrahydrats als direktem Ausgangsprodukt.

Damit können topochemische Austausch- oder Einlagerungsreaktionen des Dimethylsulfoxids am Kupfer(II)formiat-Tetrahydratgitter im untersuchten Temperaturbereich ausgeschlossen werden. Es bildet sich vielmehr in einer Neukristallisation ein Dimethylsulfoxid-Addukt, das eine andere Kristallstruktur besitzt.

Nicht mit Sicherheit ausschließen läßt sich dagegen die Möglichkeit, daß in einem kurzlebigen Übergangszustand Wasser teilweise durch Dimethylsulfoxid ersetzt wird. Die Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat-Kristalle färben sich nämlich stets bei Berührung mit Dimethylsulfoxid grün, während ihre dehydratisierte Form in Dimethylsulfoxid ihre blaue Farbe behält. Es ist durchaus denkbar, daß in den Kristallen der Tetrahydratphase Wasser teilweise durch Dimethylsulfoxid unter Erhalt des Einkristallcharakters ersetzt wird, daß aber diese neu entstandene Phase sehr instabil ist und sofort weiterreagiert und deshalb mit den hier angewandten Methoden nicht erfaßt werden konnte. Hier müßte man daher mit einer anderen, rascheren diagnostischen Methode arbeiten. Es ist allerdings unwahrscheinlich, daß die grüne Farbe von diesem Übergangs-

zustand herrührt, da sie typisch für zweikernige Kupferkomplexe ist und die spätere Strukturbestimmung zeigt, daß in dieser Reaktion tatsächlich ein zweikerniger Kupferkomplex entsteht. Damit ist im Einklang, daß das Dimethylsulfoxid im Gegensatz zum Wasser keine Wasserstoffbrücken ausbilden kann. Die Schichtstruktur des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats scheint aber gerade durch die Festigkeit des Wasserstoffbrückensystems in den Wasserschichten stabilisiert zu werden. Zweifellos aber bildet das Kupferformiat mit dem Dimethylsulfoxid ein definiertes Addukt. Dieses Addukt wird im folgenden Abschnitt eingehender beschrieben.

1.2. Darstellung des Adduktes

Rührt man kristallines Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat in Dimethylsulfoxid ein, so überziehen sich die Kristalle augenblicklich mit einem dichten, grünen Mantel des neugebildeten Adduktes. Die nunmehr grün gefärbten Kristalle bleiben als Bodenkörper in der sich allmählich grünfärbenden Lösung liegen. Das grüne Addukt, das die Tetrahydratkristalle überzieht, löst sich nur sehr langsam im Dimethylsulfoxid auf. Im gleichen Maße wie es sich löst, bildet es sich auf den Kristallen neu. Um nun eine gesättigte Lösung des Adduktes im Dimethylsulfoxid zu erhalten, muß die Lösung über ihrem Bodenkörper lange Zeit in der Hitze gerührt werden. Beim Abkühlen wird dann eine übersättigte Lösung erhalten, aus der Kristalle des Adduktes wachsen. Große und gut gewachsene Kristalle des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes wurden nach folgender Vorschrift erhalten:

Es wurde soviel fein gepulvertes Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat portionsweise in heißes Dimethylsulfoxid eingetragen, bis sich der entstehende Bodenkörper in der intensiv grünen Lösung auch nach drei Stunden Rühren bei 100°C auf dem Ölbad nicht mehr löste. Die Temperatur durfte jedoch 100°C nicht wesentlich überschreiten, da dann die Zersetzung der Lösung unter Bildung eines braunen Produktes begann. Die heiße Lösung wurde durch eine vorgewärmte Porzellannutsche mit sehr feinem Filterpapier in eine ebenfalls vorgewärmte Saugflasche vom Bodenkörper abfiltriert und in einem kristallkeimarmen Gefäß langsam abgekühlt. Im Laufe mehrerer Tage bildeten sich schöne, dunkelgrüne, fast schwarz erscheinende Kristalle, die bis zu einem Millimeter groß wurden. Im Gegensatz dazu hat feinkristallines Pulver dieser Substanz eine leuchtend grüne Farbe. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit trockenem Filterpapier mehrmals abgepreßt und dann an der Luft oder im Trockenschrank bei 40 bis 50°C über Nacht getrocknet. Da sich die Kristalle an Licht oder in feuchter Atmosphäre zersetzen, wurden sie in einem Präparategläschen, gegen diese Einflüsse geschützt, aufbewahrt.

1.3. Analyse

Die Zusammensetzung des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes wurde durch Analysen ermittelt. Das Kupfer wurde iodometrisch bestimmt (siehe Anhang). Der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wurde durch eine Mikroverbrennungsanalyse bestimmt. Bei der Schwefelbestimmung ergaben sich Probleme, weil die Proben beim Aufschluß verpufften (siehe Anhang). Die als Differenz zu 100% bestimmte Summe von Schwefel und Sauerstoff

stimmt jedoch sehr gut mit dem theoretischen Wert überein. Die Analysenwerte sind in Tabelle 4 aufgeführt. Aus der Analyse ergibt sich die Zusammensetzung: $Cu(CHO_2)_2 \cdot (CH_3)_2SO$.

	Zusammensetzung : $Cu(CHO_2)_2 \cdot (CH_3)_2SO$ Formelgewicht : 231.71					
Gew.-%	Cu	C	H	S	O	S+O
theoretisch	27.42	20.74	3.48	13.84	34.53	48.37
gefunden	27.34	20.52	3.44	---	---	48.70

Tabelle 4 Analysenwerte für das Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Addukt

1.4. Kristallographische Eigenschaften

Die in der Literatur bisher noch nicht beschriebene Verbindung $Cu(CHO_2)_2 \cdot (CH_3)_2SO$ wurde röntgenographisch charakterisiert. Zur Bestimmung der Symmetrie, der Achsen und der Winkel wurden Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen angefertigt. Die hier erhaltenen Achsen und Winkel wurden am automatischen Einkristall-Diffraktometer verfeinert. Sowohl mit der a- als auch mit der c-Achse als Drehachse wurden Weißenbergaufnahmen des jeweiligen Äquators und einiger höherer Schichtlinien aufgenommen. Hieraus konnten die Auslöschungsregeln gefunden und damit die Raumgruppe bestimmt werden. Über die Dichte, die experimentell nach der Schwebemethode mit Bromoform und Hexan ermittelt wurde, konnte die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle berechnet werden. Die Daten sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Der Habitus der Kristalle

ist in Abb. 13 dargestellt.

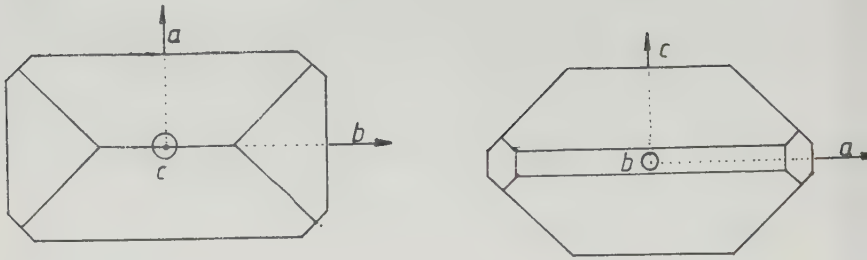


Abb. 13 Der Kristallhabitus des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes

Der Vollständigkeit halber wurde auch eine Pulveraufnahme (Co-K_α-Strahlung) der Verbindung indiziert. Die d-Werte, die Intensitäten und die zugeordneten hkl-Werte sind im Anhang aufgeführt.

1.5. Chemische Eigenschaften

Im Gegensatz zum Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat erleidet das Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Addukt im Ölpumpenvakuum keinen Gewichtsverlust. Das Dimethylsulfoxid ist also wesentlich fester im Kristall gebunden als das Wasser im Tetrahydrat. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen zersetzt sich das Dimethylsulfoxid-Addukt bei 130°C unter Aufschäumen.

Läßt man Kristalle dieser Verbindung einige Monate in der feuchten Laborluft offen liegen, so verfärben sich die Kristalle ganz allmählich. Nach etwa einem halben Jahr sind sie hellblau, ja fast weiß geworden, haben jedoch ihre ursprüngliche Kristallform

Symmetrie	tetragonal
Gitterkonstanten	a = b = 1771.0pm
	c = 1042.0pm
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
Auslöschungsregeln	hkl: h+k+l = 2n
	hk0: h,(k) = 2n
	00l: l = 4n
Lauegruppe	4/m
Raumgruppe	$I4_1/a$ -- C_{4h}^{6}
Elementarzellenvolumen	$V = 3268.4\ \text{Å}^3 = 3268.4 \cdot 10^6\ \text{pm}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 16
Dichte	experimentell : $D_{exp} = 1.899\ \text{g/cm}^3$
	röntgenographisch : $D_x = 1.8634\ \text{g/cm}^3$
Ausgebildete Flächen	(011), (101), : große Flächen
	(100), (010), (110) : kleine Flächen
Spaltbarkeit	vollkommen nach 110

Tabelle 5 Kristalldaten des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes

behalten. Diese Pseudomorphosen zerfallen in ein feines blaues Pulver, wenn man sie entlang der ursprünglichen Spaltebenen (110) spalten möchte. Eine Pulveraufnahme nach Debye-Scherrer ergibt, daß die entstandene Substanz mit dem bei 60°C aus wässriger Lösung auskristallisierenden Kupfer(II)formiat-Dihydrat identisch ist.

Andere Kristalle, die in einem Präparategläschen aufbewahrt wurden, verfärbten sich ebenfalls im Laufe mehrerer Monate zu einem dunklen, fast metallisch-schimmernden Braun. Diese Kristalle ließen sich noch gut spalten und waren in ihrem Innern noch unzersetzt. Lediglich an der Oberfläche hatte sich ein sehr dünner Überzug aus einem Zersetzungsprodukt gebildet. Eine Analyse des Zersetzungsproduktes konnte nicht angefertigt werden, weil zu wenig Substanz zugegen war. Vermutlich handelte es sich um Kupfer(I)oxid, das durch eine photochemisch induzierte Reduktion des Cu^{2+}-Ions entstanden sein könnte.

Das Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Addukt löst sich in Wasser leicht auf. Es resultiert eine grüne Lösung, die jedoch nach wenigen Minuten anfängt, sich nach grün-blau zu verfärben und dabei trübe wird. Nach einiger Zeit fällt ein bläulicher amorph erscheinender Niederschlag aus. Dieses Addukt wird also von Wasser hydrolysiert.

Läßt man eine Lösung dieses Adduktes in Dimethylsulfoxid etwa ein halbes Jahr lang luftdicht verschlossen am Licht stehen, so bildet sich allmählich ein orange-roter Niederschlag unter Entfärbung der Lösung. Auch hier tritt offensichtlich eine Reduk-

tion des Kupfers zu Kupfer(I)oxid ein. Um den Niederschlag zu untersuchen, wurde von ihm eine Debye-Scherrer-Pulveraufnahme angefertigt. Mit Hilfe der ASTM-Kartei konnte er eindeutig als Kupfer(I)oxid, Cu_2O, identifiziert werden.

1.6. Strukturanalyse

Um die Struktur des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes aufzuklären, wurde ein Kristall dieser Verbindung am Automatischen Einkristalldiffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung (λ = 71.069pm, Zr-Filter) untersucht. Es wurden alle Reflexe mit $0 \leq h,k,l \leq 20$ bis $\Theta_{max} = 48^\circ$ nach der Fünf-Punkt-Methode vermessen. Zur Kontrolle wurde die Intensität des Reflexes (13 9 6) nach jedem 15. Reflex neu bestimmt und der Kristall gegebenenfalls nachjustiert. Seine Intensität fiel jedoch nach anfänglichen Schwankungen stetig ab. Nachdem die 13. Schicht gemessen war, war seine Intensitätseinbuße so weit fortgeschritten, daß weitere Messungen sinnlos erschienen.

Es wurde nun ein weiterer Kristall präpariert, um die Messungen zu wiederholen. Um mit kürzeren Meßzeiten auszukommen, wurde ein größerer Kristall ausgesucht als bei der ersten Messung. Die Intensität des Referenzreflexes (ebenfalls 13 9 6) sank hier jedoch noch rascher ab. Bereits nach 500 Reflexen war sie auf die Hälfte zurückgegangen. Die Messungen wurden daraufhin eingestellt. In Abb. 14 wird der Intensitätsabfall der Referenzreflexe in diesen beiden Messungen dargestellt.

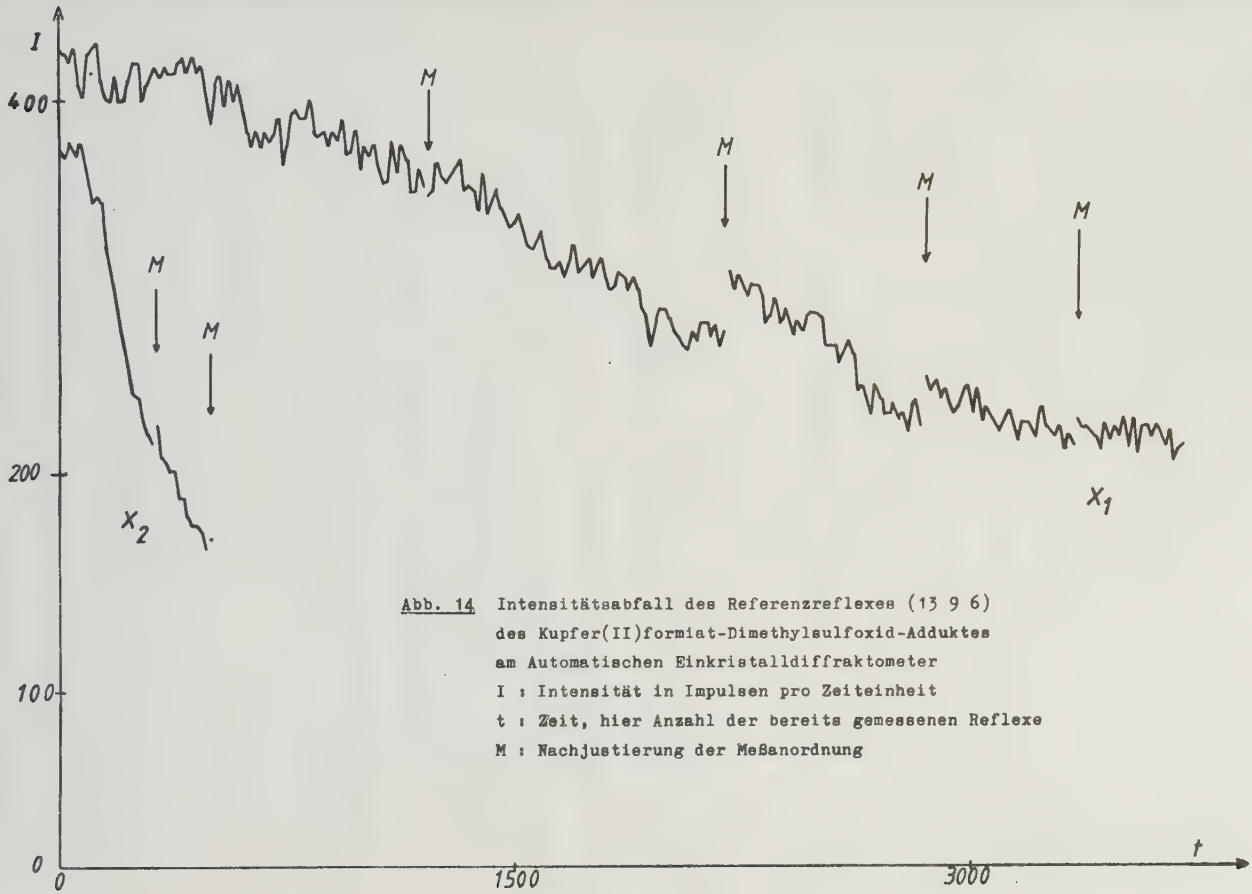


Abb. 14 Intensitätsabfall des Referenzreflexes (13 9 6) des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes am Automatischen Einkristalldiffraktometer
I : Intensität in Impulsen pro Zeiteinheit
t : Zeit, hier Anzahl der bereits gemessenen Reflexe
M : Nachjustierung der Meßanordnung

Angesichts dieser Tatsache wurde dann versucht, mit den Reflexen aus der ersten Messung die Struktur des Kupfer(II)-formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes aufzuklären. Auf Grund der Zersetzung des Kristalls während der Messungen sollte man keinen sehr guten R-Wert für diese Struktur erwarten.

Die Rechnungen erfolgten am Leibnitz-Rechenzentrum. Es wurde das Progamm SHELX 76 verwendet, das von Herrn G. Sheldrick für Kristallstrukturanalysen angefertigt wurde.

Zunächst wurden die gemessenen Reflexe einer Absorptionskorrektur unterworfen und anschließend auf die symmetrieunabhängigen reduziert. Von diesen wurde eine Patterson-Synthese erstellt. Hierin konnten die Kupferionen lokalisiert werden. Sie liegen auf einer allgemeinen Lage mit der Besetzungszahl 16 und den angenäherten Parametern 1/2, 1/4, 1/4. Aus dieser Besetzung wurden über Fourier-Synthesen und Differenz-Fourier-Synthesen die Ortsparameter der anderen Atome und Ionen bestimmt. Anschließend wurden die Atomlagenparameter verfeinert. Isotrope und anisotrope Verfeinerungen führten schließlich zu einem R-Wert von 0.088. Hierbei wurden 802 Reflexe nicht berücksichtigt, weil ihr Untergrund-/Peakhöhe-Verhältnis sehr ungünstig war. Es handelte sich um die Reflexe, für die gilt $F < 2\sigma$, wobei F^2 die Intensität des Reflexes wiedergibt und σ die Fehlerbreite in F, die aus dem Untergrund-/Peakhöhe-Verhältnis statistisch abgeleitet wird. Die Vernachlässigung solcher Reflexe wird bei Strukturrechnungen allgemein akzeptiert. Durch die Unterdrückung von 7 weiteren Reflexen (1 3 2), (1 4 1), (2 4 0), (4 4 0), (0 6 2), (14 14 0) und (0 30 10) wurde der

Raumgruppe	$I4_1/a$ - C_{4h}^6
verwendete Strahlung	Mo-K_α, λ = 71.069pm
Filter	Zirkon
theoret. Intensität des (000)-Reflexes	F(000) = 1840
Linearer Schwächungskoeffizient	μ = 28.61cm^{-1}
Zahl der gemessenen Reflexe	N_o = 3337
Zahl der ausgelöschten Reflexe	N_a = 105
Zahl der nicht symmetriekonsistenten Reflexe	N_i = 1 (0 20 12)
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	N = 2850
interner R-Wert der symmetrieabhängigen Reflexe	R_i = 0.0326
Zahl der verwerteten Reflexe	N = 2041
Anzahl der variablen Parameter	N_p = 126
Quotient N/NP	N/NP = 16.2
optimaler R-Wert	R = 0.074

Tabelle 6 Daten zur Strukturbestimmung des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes

R-Wert nach der anisotropen Verfeinerung noch einmal signifikant um 0.8% gesenkt. Der Reflex (0 30 10) wurde offenbar durch einen Fehler beim Einlesen des Lochstreifens erzeugt, da er nie gemessen wurde. Die Fehler in den anderen Reflexen sind meiner Meinung nach dadurch hervorgerufen worden, daß keine monochromatisierte, sondern lediglich gefilterte Strahlung verwendet wurde. Die Berücksichtigung der Wasserstoffatome und ihre isotrope Verfeinerung verbesserte den R-Wert nochmals signifikant um 0.5%. Die die Strukturbestimmung erläuternden Daten sind in Tabelle 6 und 7 zusammengefaßt.

%	R	R_W	R_G
Atomparameter-Verfeinerung	0.241	0.241	0.202
isotrope Verfeinerung	0.161	0.161	0.152
anisotrope Verfeinerung	0.088	0.067	0.093
OMIT 7 Reflexe	0.080	0.059	0.066
Wasserstoffatome, isotrop	0.075	0.052	0.059

Tabelle 7 Strukturbestimmung des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes

Die Lageparameter, Besetzungszahlen und Temperaturfaktoren der Atome sind in Tabelle 8 wiedergegeben. Die beobachteten und berechneten Strukturamplituden sind im Anhang aufgeführt. Vergleicht man dort die beobachteten und berechneten Werte, so stellt man fest, daß am Ende der Tabellen viele Reflexe auftreten, für die die beobachteten Strukturamplituden wesentlich größer sind als die berechneten. Wenn das gefundene Struktur-

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
-CU-	.5032	.2396	.9986	1.0000	.0297	.0323	.0226	.0001	.0002	-.0007
	.0000	.0000	.0001	0.0000	.0003	.0003	.0003	.0003	.0003	.0002
OF11	.0314	.3625	.5460	1.0000	.0612	.0327	.0328	-.0010	-.0021	-.0093
	.0002	.0002	.0003	0.0000	.0022	.0017	.0019	.0015	.0017	.0015
OF12	.0368	.3456	.7595	1.0000	.0438	.0407	.0296	-.0060	.0013	-.0033
	.0002	.0002	.0004	0.0000	.0017	.0017	.0018	.0016	.0017	.0014
OF21	.3970	.2745	.0019	1.0000	.0346	.0572	.0323	-.0013	-.0023	.0043
	.0002	.0002	.0003	0.0000	.0016	.0020	.0019	.0019	.0017	.0014
OF22	.6082	.2097	.0345	1.0000	.0339	.0484	.0324	-.0051	.0011	.0093
	.0002	.0002	.0003	0.0000	.0016	.0019	.0020	.0016	.0015	.0013
C-F1	.0453	.3828	.6576	1.0000	.0422	.0278	.0429	-.0065	.0051	-.0060
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0027	.0024	.0032	.0023	.0024	.0020
C-F2	.3655	.2924	.1050	1.0000	.0257	.0436	.0411	-.0000	-.0007	.0026
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0023	.0028	.0032	.0024	.0022	.0020
C-M1	.4679	.1199	.6044	1.0000	.0690	.0504	.0496	-.0138	-.0200	-.0002
	.0004	.0004	.0007	0.0000	.0044	.0037	.0041	.0034	.0034	.0034
C-M2	.3698	.2261	.5824	1.0000	.0425	.0997	.0680	-.0236	-.0121	.0087
	.0004	.0005	.0010	0.0000	.0035	.0061	.0053	.0049	.0037	.0036
-S-	.4358	.1623	.7494	1.0000	.0555	.0606	.0299	.0035	-.0050	-.0257
	.0001	.0001	.0001	0.0000	.0008	.0008	.0006	.0007	.0007	.0006
O(S)	.5020	.2396	.7977	1.0000	.0426	.0580	.0175	-.0048	-.0034	-.0144
	.0002	.0002	.0003	0.0000	.0018	.0021	.0015	.0016	.0015	.0015
H1F1	.0611	.4317	.0774	1.0000	.0298					
	.0023	.0025	.0048	0.0000	.0122					
H1F2	.3183	.3078	.0949	1.0000	.0337					
	.0025	.0026	.0047	0.0000	.0128					
H1M1	.4305	.0905	.5724	1.0000	.0581					
	.0032	.0032	.0057	0.0000	.0169					
H2M1	.5296	.0329	.5324	1.0000	.0869					
	.0035	.0035	.0060	0.0000	.0199					
H3M1	.4799	.1533	.5601	1.0000	.0392					
	.0029	.0030	.0054	0.0000	.0164					
H1M2	.3189	.2017	.6262	1.0000	.0823					
	.0038	.0040	.0071	0.0000	.0220					
H2M2	.3921	.2628	.6115	1.0000	.1078					
	.0049	.0046	.0091	0.0000	.0321					
H3M2	.3372	.2292	.7160	1.0000	.2095					
	.0071	.0074	.0137	0.0000	.0601					

Tabelle 8 Lageparameter (X/A, Y/B, Z/C), Besetzungszahlen (K) und Temperaturfaktoren (U_{ij}) für das Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Addukt

modell richtig ist, tritt ein solches Verhalten normalerweise nicht auf. Die Intensitäten der hier betroffenen Reflexe wurden allerdings erst gegen Ende der Messungen bestimmt, als der Zerfall des Kristalls bereits sehr weit fortgeschritten war. Es muß daher angenommen werden, daß diese nicht konsistenten Strukturamplituden durch die Zersetzungsprodukte beeinflußt worden sind.

1.7. Strukturbeschreibung

Die Struktur des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes ist durch dimere Einheiten der Formel $Cu_2(CHO_2)_4 \cdot 2(CH_3)_2SO$ charakterisiert. Diese Einheiten sind elektrisch neutral und bauen ein Molekülgitter auf. Die Struktur zeigt eine strenge Analogie zum Kupfer(II)acetat-Hydrat (41,42).

1.7.1. Die Koordination des Kupferions

Beide Kupferionen sind identisch koordiniert. Sie befinden sich im Zentrum eines verzerrten Oktaeders, der durch den Jahn-Teller-Effekt in einer Richtung gedehnt ist. An den zwei Apexpositionen befinden sich in unterschiedlich stark aufgeweiteten Abständen das Sauerstoffatom des Dimethylsulfoxids und das jeweils andere Kupferion. Die vier äquatorialen Positionen werden von je einem Sauerstoffatom vierer verschiedener Formiatanionen eingenommen. Die vier übrigen Sauerstoffatome dieser Anionen bilden ein analoges, verzerrtes Quadrat um das zweite Kupferion der gleichen Struktureinheit. Beide Kupferionen befinden sich jedoch nicht im Zentrum dieser Quadrate, sondern

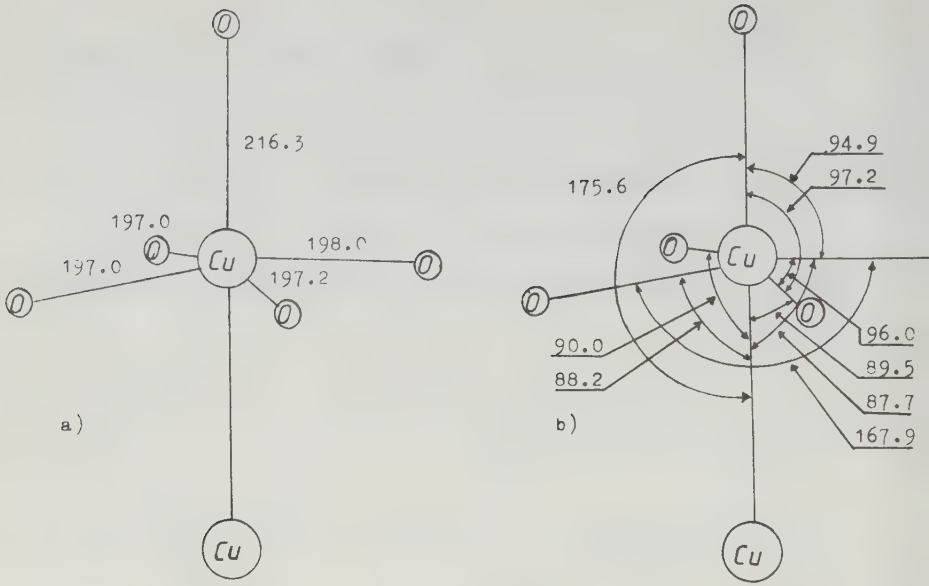


Abb. 15 Koordinationsoktaeder des Kupferions im Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Addukt mit Abständen in pm(a) und Winkeln (b)

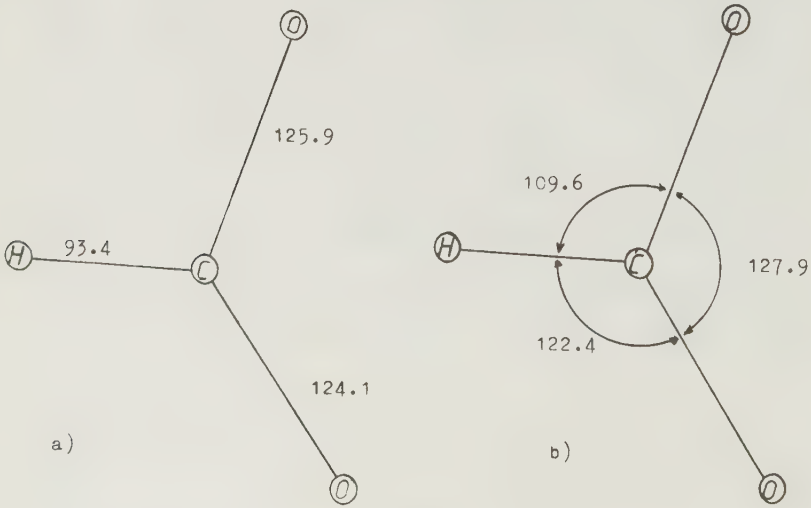


Abb. 16 Das Formiatanion mit Abständen in pm (a) und Winkeln (b)

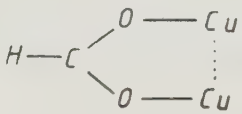
sind daraus um etwa 20pm in Richtung auf eine quadratische Pyramide so verschoben, daß der Cu-Cu-Abstand um 40.5pm auf 266.2pm vergrößert wird. Dieser Abstand ist noch klein genug, um eine bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Kupferionen, denen je ein Elektron zur Auffüllung der d-Schale fehlt, annehmen zu können. Vermutlich ist diese Wechselwirkung jedoch sehr schwach, denn der Cu-Cu-Abstand ist um 10.6pm größer als der kürzeste Abstand zweier Atome im metallischen Kupfer, der für 20°C mit 255.6pm angegeben wird (43). Der hieraus bestimmbare Atomradius bezieht sich jedoch auf die Koordinationszahl 12. Rechnet man ihn auf die Koordinationszahl 6 für den Oktaeder um, so wird er um mehrere Prozent kleiner. Die Differenz des entsprechenden Cu-Cu-Abstandes zum gefundenen Wert von 266.2pm wird damit größer. Weiterhin liegen im Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Addukt zweifach positiv geladene Kupferionen vor, deren Ionenradius gegenüber den nur partiell positiv geladenen Atomrümpfen im Metall deutlich verkürzt ist. Die entsprechende Wechselwirkungsenergie wird bei etwa gleichbleibender Entfernung daher wesentlich geringer ausfallen. Überhaupt scheint die Auslenkung der Kupferionen aus den Zentren der Oktaeder, die auch in allen analogen Strukturen (siehe Kap. C 1.8.1.) beobachtet wird, in erster Linie auf der Abstoßung der positiven Ladungen der Ionen zu beruhen. Der Koordinationsoktaeder ist in Abb. 15 mit seinen Abständen und Winkeln dargestellt.

1.7.2. Die Struktur und Anordnung der Formiatanionen

Außer dem Kohlenstoff und den beiden Sauerstoffatomen wurde auch das Wasserstoffatom des Formiatanions gefunden. Alle Atome

liegen in einer Ebene (Summe der Winkel am C-Atom: 360°). Das Anion ist jedoch nicht symmetrisch aufgebaut: Die Bindungslänge eines Sauerstoffatoms zum zentralen Kohlenstoff ist länger (125.9 ± .3pm) als die des anderen (124.1 ± .3pm). Beide Bindungslängen sind deutlich gegenüber einer C-O-Einfachbindung (143pm) verkürzt, aber doch länger als eine normale C-O-Doppelbindung (123pm), wie sie in Aldehyden oder Ketonen gefunden wird (43). Das Wasserstoffatom wurde in einem Abstand von 91.5pm vom Kohlenstoffatom lokalisiert. Ein H-C-O-Winkel ist deutlich größer (122.4° ± 3°) als der andere (109.6° ± 3°).

Das Formiatanion tritt als zweizähniger Ligand auf. Es verbrückt jeweils zwei benachbarte Kupferionen nach dem Muster:



Insgesamt werden zwei benachbarte Kupferionen über vier verschiedene Formiatanionen vierfach verbrückt, so daß jedes Kupferion annähernd quadratisch von vier Sauerstoffatomen der verschiedenen Formiatanionen umgeben ist. Da aber der Abstand zweier benachbarter Kupferionen, wie bereits im vorhergehenden Kapitel diskutiert, durch elektrostatische Abstoßung wesentlich vergrößert wird, ist auch der O-C-O-Winkel im Formiatanion, der 127.9° beträgt, deutlich aufgeweitet. Er ist größer als der für die sp^2-Hybridisierung ideale Wert von 120° und auch größer als die in strukturell anders gebauten Kupferformiaten (siehe Tabelle 16) gefundenen Winkel von 120° bis 124.5°. Das Formiatanion ist in Abb. 16 dargestellt.

1.7.3. Die Struktur des Dimethylsulfoxidmoleküls

Das Dimethylsulfoxidmolekül bildet eine verzerrte trigonale Pyramide aus, an dessen Spitze sich das zentrale Schwefelatom befindet. Sein Abstand zum Sauerstoffatom beträgt 151.9pm und ist damit wesentlich kürzer, als der für eine Einfachbindung (44) erwartete Wert von 169pm aber zugleich wesentlich länger als der für Doppelbindungen in Sulfonen (45) gefundene Wert von 143pm . Gegenüber dem in kristallinem Dimethylsulfoxid (46) gefundenen Wert von 153.1pm erscheint der hier gefundene Abstand geringfügig verkürzt. Die Abstände des Schwefelatoms zu den Kohlenstoffatomen sind beinahe äquivalent. Für die zu 178.1pm und 179.2pm berechneten Werte beträgt die Genauigkeit ± 0.8pm. Da die Wasserstoffatome der Methylgruppen röntgenographisch nachgewiesen werden können, muß die freie Rotation durch eine deutliche Potentialmulde für die gefundene Ausrichtung der Wasserstoffatome behindert werden. Die C-H-Bindungslängen schwanken zwischen 67.6pm und 129.9pm. Die isotropen Temperaturfaktoren sind ebenfalls sehr hoch (maximal 0.2). Diese Ungenauigkeit in der Bestimmung der Wasserstoffatome ist nur zum Teil mit einer starken, thermischen Bewegung der Methylgruppen zu erklären. Bei den erhaltenen Werten wird klar, daß die röntgenographische Erfassung von Wasserstoffatomen hier an ihre Grenze stößt. Das Dimethylsulfoxid ist über das Sauerstoffatom an ein Kupferion koordiniert. Weitere Bindungen zu anderen Atomen oder Ionen bestehen nicht. Das Dimethylsulfoxid ist in Abb. 17 mit seinen Winkeln und Abständen wiedergegeben.

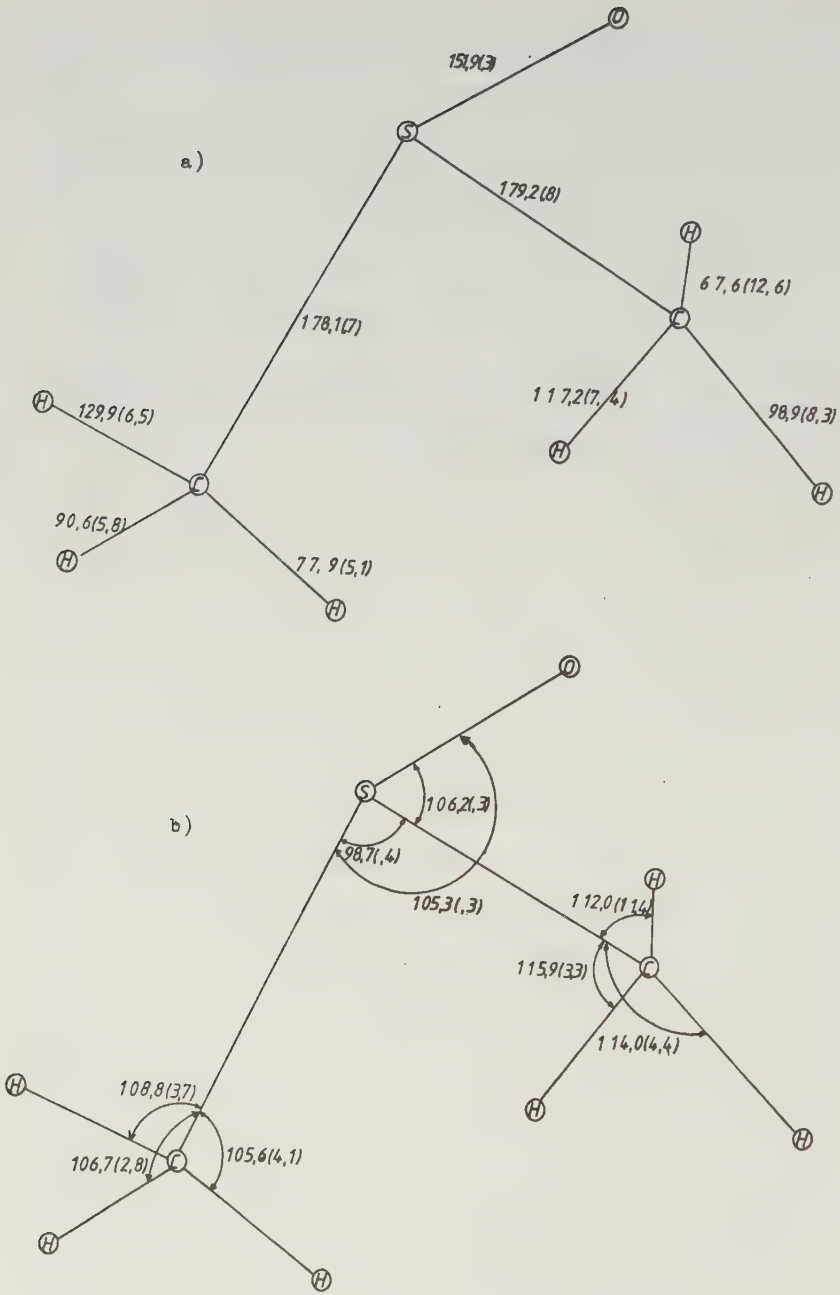


Abb. 17 Das Dimethylsulfoxidmolekül mit Abständen in pm (a) und Winkeln in Grad (b)

1.7.4. Die Molekülstruktur des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes

Aus den bisher beschriebenen Strukturdetails geht hervor, daß das Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid im Gegensatz zum entsprechenden Tetrahydrat aus begrenzten, relativ kleinen Molekülen besteht. Diese Moleküle sind, auf das Kupfer bezogen, zweikernig. Nach der Nomenklatur von A.F. Wells (47) handelt es sich hier um eine Struktur mit einer Metall-Metall-Bindung der Klasse II, da Moleküle mit direkter Metall-Metall-Bindung und zusätzlicher Verbrückung durch Liganden vorliegt. Der kurze, aber aufgeweitete Cu-Cu-Abstand innerhalb eines Moleküls ist aus der Abb. 18 deutlich zu erkennen. Die Verknüpfung zur dimeren Einheit erfolgt über die zweizähnigen Formiatanionen. Die letzte, noch freie Koordinationsstelle eines jeden Kupferions wird durch ein Dimethylsulfoxidmolekül besetzt. Dieses wird über das Sauerstoffatom gebunden.

Auf Grund dieser Struktur können für das Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxidmoleküle einige bestimmte, physikalische Eigenschaften vermutet werden: Da das Molekül ein Inversionszentrum erhält, resultiert kein Dipolmoment. Physikalische Eigenschaften, die an ein Dipolmoment gebunden sind,wie z.B. Piezoelektrizität oder Ferroelektrizität, sollten daher nicht erwartet werden. Das magnetische Moment der Kupferionen sollte, ähnlich wie in analog aufgebauten Verbindungen (siehe Kap. C 1.8.1.), entweder durch die direkte Wechselwirkung der Ionen oder durch Superaustausch über die Formiatanionen,stark erniedrigt sein.

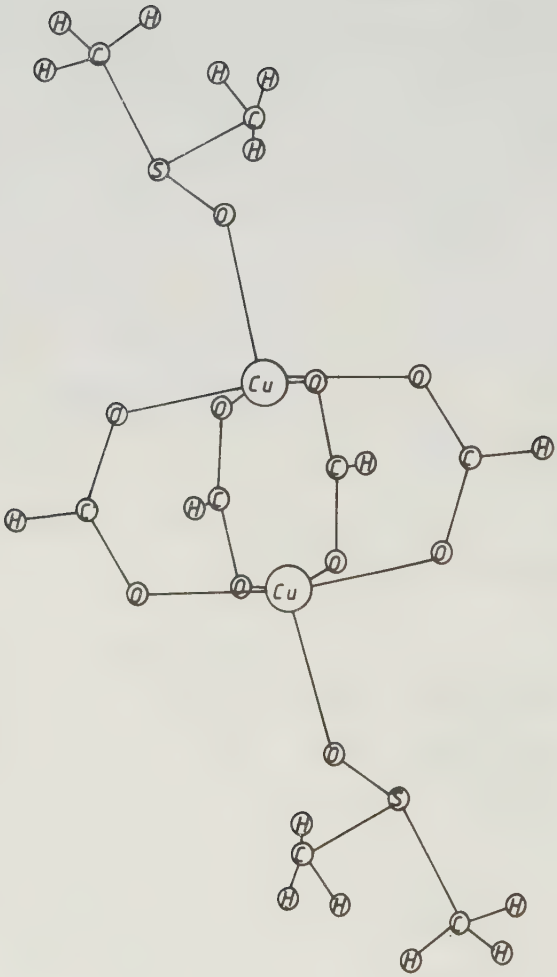


Abb. 18 Molekülstruktur des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes

1.7.5. Diskussion der Temperaturfaktoren

Wie bereits in Tabelle 7 gezeigt, bringt die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren eine wesentliche Verbesserung des R-Wertes von etwa 15% auf 9%. Diese anisotropen Temperaturfaktoren müssen daher sorgfältig diskutiert werden. Sie sind in Tabelle 8 zusammen mit den Lageparametern und Besetzungszahlen der Atome aufgeführt.

Die Kupferionen haben anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} in der für ionische Verbindungen häufigen Größenordnung von 0.02 bis etwa 0.03 für die Diagonalelemente und von etwa 10^{-4} für die Nicht-Diagonalelemente. Die Atome der Formiatgruppen haben eine deutlich größere Beweglichkeit. Die Hauptachsen der thermischen Ellipsoide stehen senkrecht zu der Ebene, die von dem Ring Cu-O-CH-O-Cu gebildet wird. Die wichtigsten thermischen Schwingungen stehen also senkrecht zu den Bindungsrichtungen des Formiatanions. Die Diagonalelemente haben Werte von etwa 0.03 bis 0.06, die größten Nicht-Diagonal-Elemente eines jeden Atoms liegen im Bereich von $4 \cdot 10^{-3}$ bis 10^{-2}. Die größte Beweglichkeit hat das Dimethylsulfoxidmolekül. Und zwar nimmt die räumliche Ausdehnung der Ellipsoide vom Sauerstoffatom (U_{ii}: 0.02 - 0.06, U_{12}: 0.014) über das Schwefelatom (U_{ii}: 0.03 - 0.06, U_{12}: 0.026) zu den Kohlenstoffatomen (U_{ii}: 0.05 - 0.10, U_{ijmax}: 0.024) beträchtlich zu. Von den beiden Methylgruppen hat diejenige Methylgruppe, die in der Richtung der Achse der dimeren Baueinheit angeordnet ist, eine wesentlich geringere thermische Bewegung als die andere Methylgruppe. Daß die isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome dieser Gruppe

mehr als doppelt so groß sind wie die der anderen Gruppe (0.21, 0.11, 0.08 gegenüber 0.08, 0.06 und 0.04), kann auf zwei Gründe zurückgeführt werden. Einmal haben die Wasserstoffatome sicherlich eine relativ hohe Beweglichkeit. Andererseits muß aber berücksichtigt werden, daß die röntgenographische Erfassung der Wasserstoffatome schon allgemein schwierig ist und in diesem Fall durch die Zersetzung des Kristalls sicherlich noch zusätzlich verschlechtert wurde. Den numerischen Werten sollte daher keine große Bedeutung zugemessen werden.

1.7.6. Das Molekülgitter des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes

Die dimeren Einheiten sind in einem Molekülgitter geordnet. Zwischen den einzelnen Molekülen bestehen lediglich Van der Waals-Wechselwirkungen, wie aus den kleinsten intermolekularen Abständen hervorgeht: $(\text{Formiat-Sauerstoff})_{\bar{1}}$--$(\text{Schwefel})_2$: 317pm Abstand, $(\text{Formiat-Sauerstoff})_1$--$(\text{Kohlenstoffatom})_2$: 340pm (Index 1: Molekül 1; Index 2: benachbartes Molekül 2). Benachbarte Ketten sind gegeneinander jeweils um $\frac{1}{4}c$ versetzt. Dieses wird deutlich sichtbar, wenn man einen Schnitt durch die Ebene anfertigt, die durch die c-Achse und die mit D 1 benannte Gerade in Abb. 19 erzeugt wird. Abb. 20 zeigt in Bild a) wie die Ketten in dieser Ebene gegeneinander versetzt und die einzelnen Kettenglieder gegeneinander geneigt sind und in Bild b) wie die unmittelbar darüberfolgende Ebene, die aus der c-Achse und D2 (Abb. 19) gebildet wird, aussieht. Der Übersicht halber sind jeweils nur die dimeren Kupferpaare eingezeichnet.

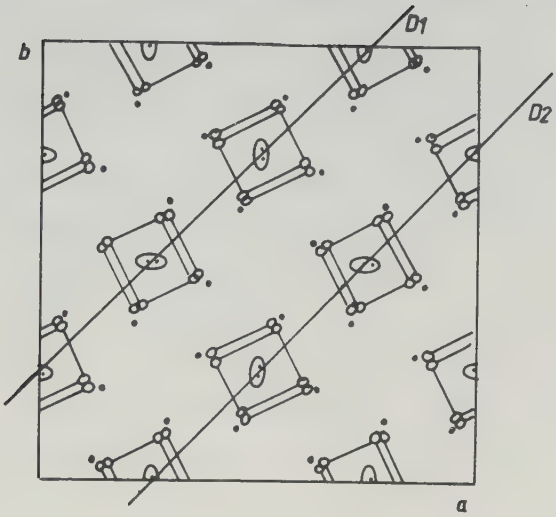


Abb. 19 Anordnung der Moleküle im Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Addukt

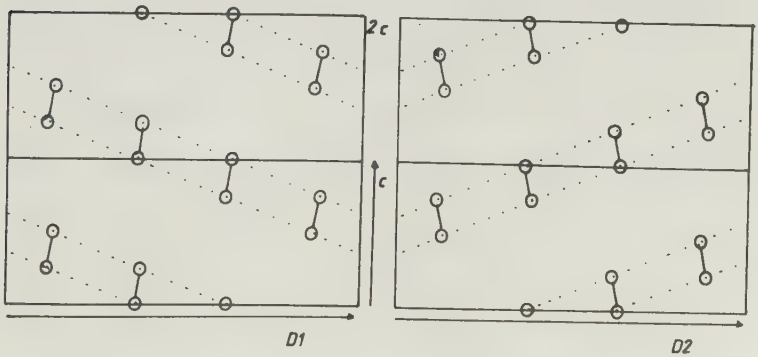


Abb. 20 Versetzung benachbarter Moleküle im Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Addukt

1.8. Diskussion der Ergebnisse

1.8.1. Verbindungen mit analogen Strukturen

Der hier gefundene Strukturtyp wurde zuerst im Kupfer(II)acetatmonohydrat (41) von van Niekerk und Schoening 1953 entdeckt. Seine typische Eigenheit, nämlich die sehr kurze Cu-Cu-Bindung brachte Licht in die 1915 von Lifschitz und Rosenbohm (48) entdeckte Anomalie, daß nämlich das magnetische Moment des Kupfer(II)acetatmonohydrats bei Raumtemperatur erheblich niedriger ist als das gewöhnlich an Kupfer(II)-Salzen beobachtete. Wegen der nicht gefüllten d-Schale sollten Verbindungen mit Cu^{2+}-Ionen nämlich ein magnetisches Moment von etwa 1.9 B.M. oder zumindest von reinen Spinwert mit 1.73 B.M. haben. Das Kupfer(II)acetatmonohydrat liegt aber mit 1.39 B.M. deutlich niedriger. Trotz vieler theoretischer Arbeiten konnte eine überzeugende quantenmechanische Deutung aber bis heute nicht erbracht werden.

Die Erforschung dieser Anomalie führte zu der Entdeckung, daß die Kupfer(II)-Salze aller höheren aliphatischen Carbonsäuren, besonders aber die Addukte dieser Salze mit Lewisbasen wie Wasser, Harnstoff, Dioxan oder Pyridin stets zu grün gefärbten Verbindungen führt, deren magnetisches Moment kleiner als 1.5 B.M. ist. Lediglich die Ameisensäure fiel aus dem Rahmen: Alle ihre Hydrate und wasserfreien Formen haben ein magnetisches Moment, das größer als 1.6 B.M. ist. Allerdings stellen die Kupfer(II)-formiat-Addukte mit Pyridin, den Picolinen, Dioxan und Harnstoff wiederum Verbindungen dar, die durch ein extrem niedriges magnetisches Moment von weniger als 1.1 B.M. charakterisiert

sind. Eine sehr gute, auch theoretisch sehr bemühte Übersicht über den Stand der Forschung im Jahre 1963 findet man von Kato, Jonassen und Fanning in den Chemical Reviews (49). Ein weiterer wichtiger Beitrag zu den Harnstoffaddukten der Carbonsäuren wurde 1964 von Kishita, Inoue und Kubo veröffentlicht (50).

In der folgenden Zeit wandte sich das Hauptinteresse auf diesem Gebiet den Strukturuntersuchungen an diesen Verbindungen zu, wobei ein besonderes Augenmerk stets auf den Cu-Cu-Abstand geworfen wurde. Die Strukturbestimmungen ergaben, daß es sich um Verbindungen mit der Kupfer(II)acetatmonohydratstruktur handelt. Dieser Strukturtyp ist aber nicht allein auf Kupfer als Zentralion beschränkt. Als Beispiele für den gleichen Strukturtyp mit einem anderen Zentralatom seien das Chrom(II)-acetatmonohydrat (51,52), das Molybdän(II)-formiat (53) und das Rhodium(II)-acetatmonohydrat (52) erwähnt. Die von van Niekerk und Schoening veröffentlichte Kristallstruktur des Kupfer(II)-acetatmonohydrats, die auf der visuellen Schätzung von Röntgenreflex-Intensitäten auf den Filmen der Weißenbergaufnahmen basierte, in der weder eine isotrope noch eine anisotrope Verfeinerung durchgeführt wurde und die zu einem R-Wert von 0.20 führte (41), wurde 1973 von Brown und Chidambaram mit Neutronenbeugung wiederholt und verfeinert (42). Die hier erhaltene Struktur deckt sich mit der ursprünglichen, jedoch unterscheiden sich einige Atomabstände ziemlich deutlich von denen aus der früheren Bestimmung. Die hier gefundene Atomordnung ist in Abb. 21 wiedergegeben.

Im Jahre 1970 wurde die Struktur des Kupfer(II)formiatmonoharnstoff-Adduktes von Yawney und Doedens veröffentlicht (54). Die

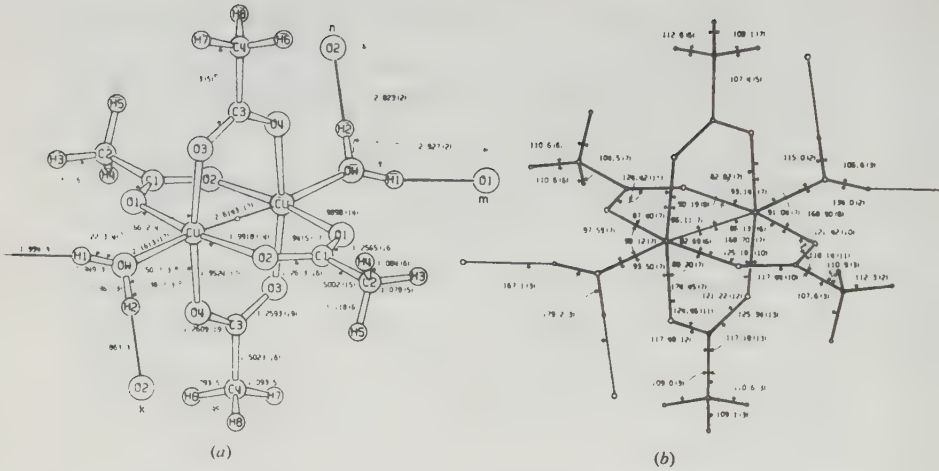
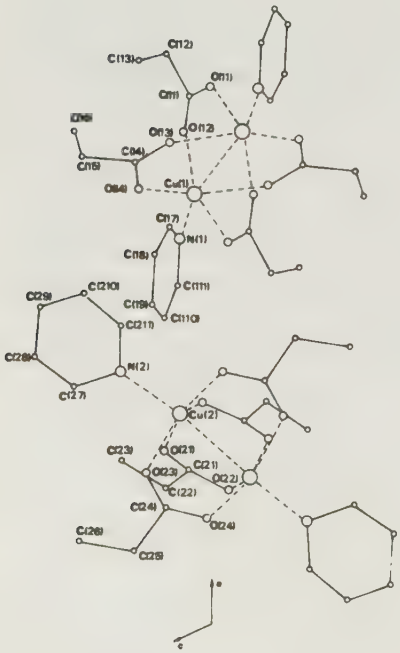


Abb. 21 Die Struktur der dimeren Einheit des Kupfer(II)acetat-monohydrats nach Brown und Chidambaram (42)



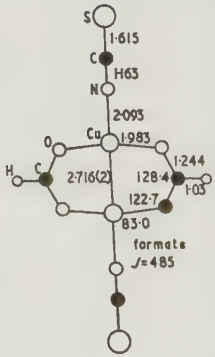


Abb. 24 Schnitt durch die dimere Einheit des $[(CH_3)_4N]_2[Cu_2(CHO_2)_4(NCS)_2]$ nach Goodgame et al. (56)

Abb. 23 Die Struktur des Kupfer(II)-propionatmonopyridin-Adduktes nach Borel und Leclaire (55)

a)

b)

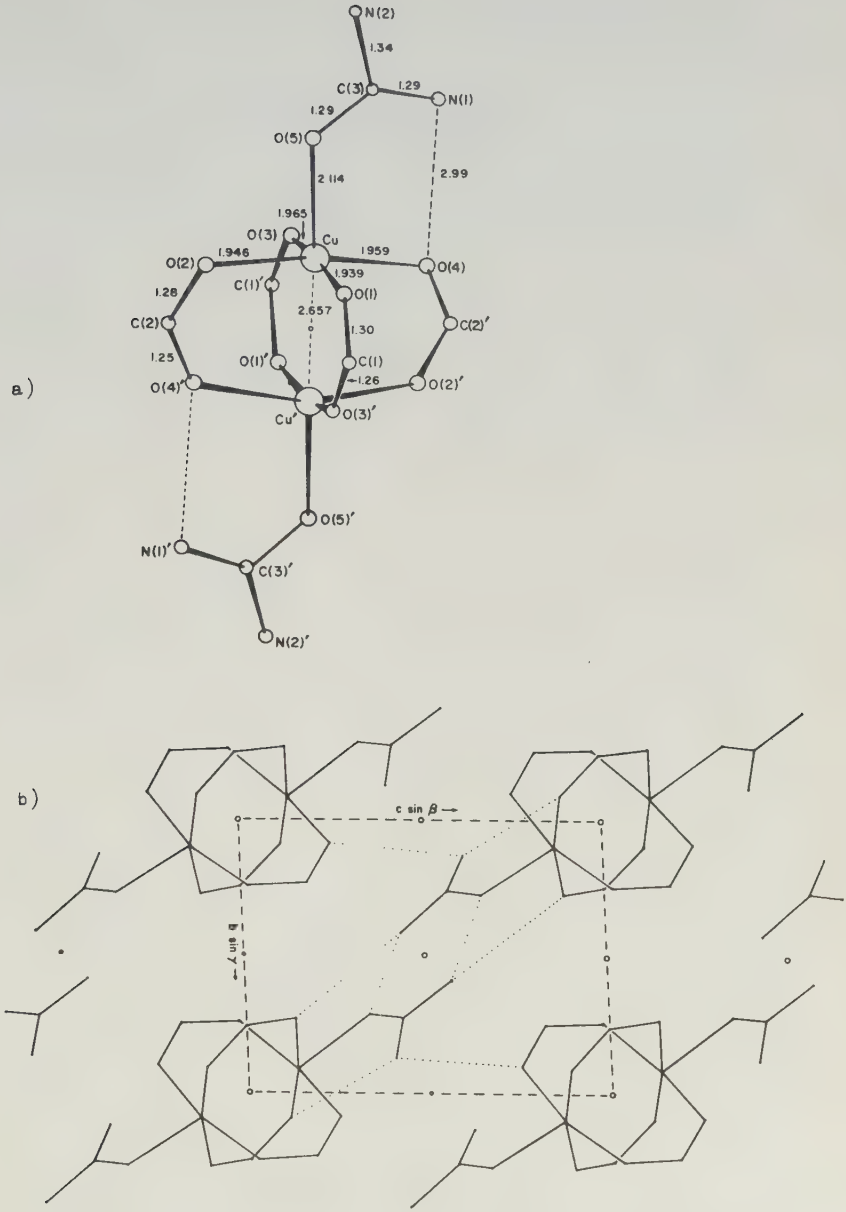


Abb. 22 Die Struktur des Kupfer(II)formiatmonoharnstoff-Addukts nach Yawney und Doedens (54)

a) dimeres Molekül b) Anordnung im Kristall

gefundene dimere Baueinheit und das Molekülgitter sind in Abb. 22 wiedergegeben.

Die Struktur des Monopyridinadduktes an das Kupfer(II)propionat wurde 1976 von Borel und Leclaire veröffentlicht (55). Die Struktur der dimeren Einheit ist in Abb. 23 wiedergegeben.

Zum Vergleich eignet sich auch noch gut ein anionischer Kupferkomplex $\left[(CH_3)_4N\ ^{2+}_{2}\right]\left[Cu_2(O_2CH)_4(NCS)_2\right]^{2-}$ (56), dessen Struktur ebenfalls analog zum Kupfer(II)acetatmonohydrat gebaut ist. Diese dimere Form ist in Abb. 24 angegeben.

Die einzige weitere, mir bekannte Strukturanalyse an einem Kupfer(II)formiatderivat wurde an dem Kupferformiathemidioxanaddukt ausgeführt (57). Es wurde hier jedoch nur eine zweidimensionale Fouriersynthese erstellt. Daraus folgt eine erhebliche numerische Ungenauigkeit in den Atomlagen, so daß diese Ergebnisse nicht zum Vergleich mit meinen Strukturdaten herangezogen werden sollen.

Um die Vergleichsmöglichkeiten auch auf die Formiatgruppe und das Dimethylsulfoxidmolekül auszudehnen, möchte ich weiterhin eine Neubestimmung der Struktur der Ameisensäure von 1977 (58) und Strukturbestimmungen des Dimethylsulfoxids vorstellen. Einmal liegt dabei das Dimethylsulfoxid in Reinsubstanz vor (46) und zweimal als Lewisbase in einem Komplex; nämlich als $La(NO_3)_3 \cdot 4(CH_3)_2SO$ (59) und als Monoaddukt an die Trimesinsäure (60). Die gefundenen Strukturen sind in Abb. 25 und 26 wiedergegeben.

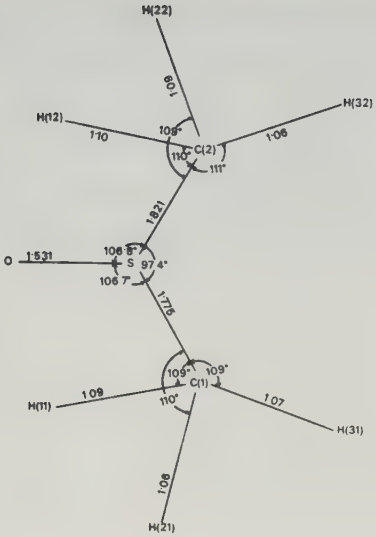


Abb. 25 Die Struktur des Dimethylsulfoxidmoleküls nach Thomas, Shoemaker und Erics (46)

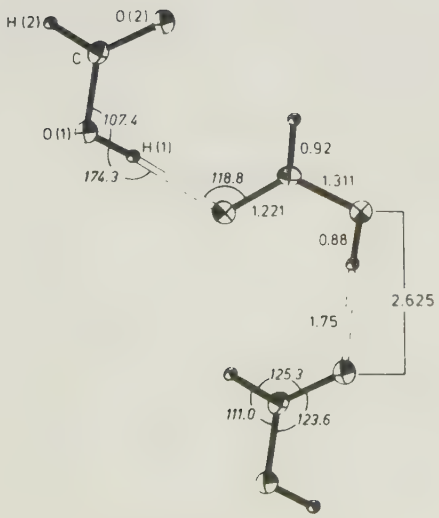


Abb. 26 Die Struktur der Ameisensäure nach Nahringbauer (58)

1.8.2. Vergleich der Strukturdaten des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes mit deren analoger Verbindungen

In Tabelle 9 sind die Strukturdaten der im vorausgegangenen Kapitel vorgestellten Verbindungen meinen Ergebnissen gegenübergestellt.

Man erkennt, daß der Cu-Cu-Abstand in allen Verbindungen annähernd gleich ist und sich für alle Verbindungen, mit Ausnahme des Kupfer(II)acetatmonohydrats, zwischen 264 und 266pm bewegt. Ein deutlicher Trend ist nicht erkennbar. Allerdings wird der Wert des Cu-Cu-Abstandes für das Dimethylsulfoxid-Addukt nur noch im anionischen Komplex übertroffen. Auch die Verzerrungen der oktaedrischen Koordinationssphäre am Kupfer sind in allen Fällen ähnlich. So werden nirgendwo vier völlig identische Cu-O-Abstände gefunden.

Im Formiatmolekül werden, wie in allen anderen Fällen auch, unterschiedliche O-C-Abstände berechnet, wenn auch die Unterschiede bei weitem nicht so groß sind wie in der reinen Ameisensäure, wo die Nichtäquivalenz dieser Bindungen durch die Fixierung der Protonen innerhalb der einzelnen Wasserstoffbrücken verstärkt wird.

Im Dimethylsulfoxidmolekül werden die Bindungslängen gegenüber der reinen, kristallisierten Form kaum verändert. Allerdings wird der S-C-Abstand auch hier egalisiert und zwar stellt sich eine Bindungslänge ein, die geringfügig kürzer ist, als

der Mittelwert der Bindungslängen in der reinen Substanz.

Alles in allem kann festgestellt werden, daß das gefundene Strukturmodell sehr gut mit den bekannten Strukturen übereinstimmt, obwohl in keiner Rechnung ein wirklich guter R-Wert erhalten wurde. Weder das Formiatanion, noch das Dimethylsulfoxidmolekül wurde in seiner Struktur deutlich verändert.

Dieser Befund wird auch durch IR-Spektren belegt, in denen kaum Verschiebungen von Banden erkennbar waren.

tor	Eigene Arb.	Niekerk-Sch.	Brown-Ch.	Yawney-D.	
rbindung	$Cu(CHO_2)_2 \cdot (CH_3)_2SO$	$Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$	$Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$	$Cu(CHO_2)_2 \cdot (NH_2)_2CO$	
t.- Zitat		(41)	(42)	(54)	
hr	1977	1953	1973	1970	
thode	autom. Mess.	Filmauswertung	Neutronenb.	Filmauswert.	
zahl d. abh. Refl.	2850	190	2491	616	
Wert	0.075	0.20	0.095	0.089	
Abstände (pm)					
-Cu	266.2±.1	264	261.43	265.7	
$-O_F$	198.0-197.0	195-199	195.24;199.18	193.9 - 196.5	
$-O_A$	216.3±.3	220	216.13	211.4	
$-C_F$	125.8; 123.8	129; 136	126.13	125 - 130	
$-H_F$	91.5				
$-O_D$	151.9				
$-C_{1D}$	178.1				
$-C_{2D}$	179.1				
$-C_{1;2}$	89.3; 115.3				
$-C_{1;2}$	128.2; 97.9				
$-C_{1;2}$	77.9; 71.0				
Winkel (Grad)					
$-Cu-O_F$	89.8		87.40; 91.04	88.3 - 89.9	
$-Cu-O_A$	91.0; 87.4		96.12; 93.50	93.1 - 99.8	
$-C_F-O_F$	128.3	108; 116	124.42	121.6 - 122.3	
$-S-O_D$	105.3				
$-S-O_D$	106.3				
$-S-C_2$	98.7				
$-C_F-H_F$	121.8; 109.7				

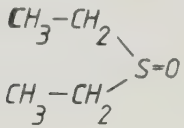
abelle 9 Vergleich der Struktur des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes

Goodgame et al.	Borel-L.	Nahringb.	Thomas-S.	Herbstein-K.	Bhandary-M.
$(Cu(CHO_2)_2)\cdot$ $\cdot((CH_3)_4N)_2(NCS)_2$	$Cu(C_2H_5CO_2)_2\cdot$ $\cdot C_5H_5N$	HCOOH	$(CH_3)_2SO$	TMA $\cdot$ $\cdot(CH_3)_2SO$	$La(NO_3)_3\cdot$ $\cdot 4(CH_3)_2SO$
(56)	(55)	(58)	(46)	(60)	(59)
1969	1976	1968	1966	1978	1973
autom. Messung	automat. Mess.	halbautom.	Filmausw.	autom. Mess.	Filmausw.
381	2932	519	507	1751	1257
0.049	0.076	0.049	0.074	0.084	0.094
271.6	264.2-261.9				
198.3	195 - 198				
209.3	213 - 217				
124.4	118 - 135	131.1;122.1			
91.5		92			
			153.1	152.6	148 - 153
			182.1	180.2	182 - 180
			177.5	173.0	175 - 177
			109;110		
			106;109		
			107;106		
128.4	125 - 128	123.6			
			106.8	105.6	105 - 104
			106.7	104.5	106 - 104
			97.4	97.6	95
		111.0;125.3			

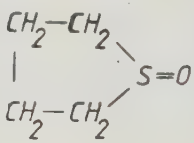
mit der verwandter Verbindungen

2. Die Umsetzung mit weiteren Sulfoxiden

In orientierenden Versuchen wurde Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat in Diethylsulfoxid (1) und in Tetrahydrothiophen-1-oxid (2) gelöst. Die Löslichkeit des Tetrahydrats war in diesen Substanzen geringer als im Dimethylsulfoxid. Die Lösungen hat-



1



2

ten eine grüne bis grün-gelbe Farbe. Deshalb wurde auch hier angenommen, daß Kupfer(II)formiat-Komplexe vorliegen, die strukturell dem Dimethylsulfoxid-Addukt entsprechen. Weil nur sehr geringe Mengen dieser Sulfoxide zur Verfügung standen, konnten keine Kristalle der Kupfer(II)formiat-Addukte gezüchtet und untersucht werden.

3. Die Umsetzung mit Dimethylformamid

3.1. Die Reaktion

Beim Benetzen eines Kristalls von Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat mit einem Tropfen Dimethylformamid schlug die Farbe des Kristalls augenblicklich von hellblau nach grün um. Auch in diesem Fall blieb das Dimethylformamid zunächst farblos. Betrachtete man diese Reaktion unter der Stereolupe, so erkannte man nach einigen Minuten, daß vom Ausgangskristall lange, grüne Kristallnadeln in die Lösung hineinwuchsen, die sich zuvor langsam grün gefärbt hatte.

Spaltete man den Kristall, nachdem die Reaktion einige Zeit lang fortgeschritten war, so erkannte man auch hier, daß die Reaktion nur an der Oberfläche stattgefunden hatte und daß das Innere des Kristalls noch aus unverändertem Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat bestand.

Wurde an Stelle von reinem Dimethylformamid eine Lösung von 3ml Dimethylformamid in einem Gemisch aus 50ml Chloroform und 50ml n-Hexan verwendet, so trat auch im Laufe mehrerer Tage keinerlei Veränderung am Kristall oder an der Lösung auf.

Bei -61°C (≙Schmp. des Dimethylformamids) wurde auch mit reinem Dimethylformamid keine Reaktion beobachtet. Erst beim langsamen Erwärmen trat zwischen -20° und -15°C eine ganz allmähliche Verfärbung des Kristalls nach grün ein, die dann bei steigender Temperatur immer rascher deutlich wurde. Es bildete

sich wiederum auf der Kristalloberfläche die grüne Kupfer(II)-formiat-Dimethylformamid-Additionsverbindung.

Mit dem bei 100°C entwässerten Kupfer(II)formiat-Anhydrid reagierte das Dimethylformamid nicht spontan, so wie mit dem Tetrahydrat. Erst beim Erhitzen löste sich das Anhydrid langsam und unter Grünfärbung der Lösung. Der ungelöste blaue Bodenkörper änderte dabei seine Farbe nicht. Beim Abkühlen der gesättigten Lösung schieden sich dann die gleichen grünen Kristalle ab.

Aus diesen Beobachtungen kann gefolgert werden, daß auch hier keine topochemische Reaktion stattfindet. Es entsteht ein stabileres, strukturell unterschiedliches Kupfer(II)formiat-Dimethylformamid-Addukt.

3.2. Darstellung des Adduktes

Gut ausgebildete, grüne Kristalle dieser Verbindung wurden ganz analog zum Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Addukt durch Auflösen von Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat in heißem Dimethylformamid und Auskristallisieren aus der erkalteten, übersättigten Lösung gewonnen. Sie bildeten lange, dünne Leisten.

3.3. Analyse

Die Zusammensetzung des Kupfer(II)formiat-Dimethylformamid-Adduktes wurde durch Analysen ermittelt: Das Kupfer wurde iodometrisch (siehe Anhang) und der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff durch Mikroverbrennungsanalysen bestimmt.

Der Gehalt an Sauerstoff wurde aus der Differenz zu 100% erhalten. Die Analysenwerte sind in Tabelle 10 zusammengefaßt:

Gew. %	Zusammensetzung : $Cu(CHO_2)_2 \cdot HCON(CH_3)_2$ Formelgewicht : 226.677					
	Cu	C	H	N	O	Summe
theoretisch	28.03_4	26.49_4	4.00_2	6.17_9	35.29_1	100.00
gefunden	27.93	26.34	3.93	6.27	35.53	100.00

Tabelle 10 Analysenwerte für das Kupfer(II)formiat-Dimethylformamid-Addukt

Aus der Analyse ergibt sich die Zusammensetzung $Cu(HCO_2)_2 \cdot HCON(CH_3)_2$.

3.4. Kristallographische Eigenschaften

Das Kupfer(II)formiat-Dimethylformamid-Addukt wurde mit Hilfe von Debye-Scherrer-, Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen charakterisiert. Aus den Einkristallaufnahmen und dem Habitus der Kristalle erscheint eine monokline Struktur als wahrscheinlich. Mit dieser Aufnahme konnte dann das Pulverdiagramm indiziert werden (siehe Anhang). Aus der Indizierung des Pulverdiagramms, die schwierig war, da einige Fremdlinien nicht entfernt werden konnten, und aus den Einkristallaufnahmen konnten dann die kristallographischen Daten bestimmt werden, die in Tabelle 11 wiedergegeben sind. Vermutlich befinden sich Z = 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die entsprechende röntgenographische Dichte beträgt: $D_x = 1.720 g/cm^3$. Dieser Wert stimmt gut mit der Dichte anderer Kupfer(II)formiat-Addukte

überein.

Symmetrie	monoklin
Gitterkonstanten	a = 951.6pm
	b = 695.0pm ß = 94°
	c = 666.2pm
Volumen der Elementarzelle	$V_{EZ} = 439.5 \cdot 10^6 pm^2$

Tabelle 11 Die Kristalldaten des $Cu(CHO_2)_2 \cdot HCON(CH_3)_2$

3.5. Chemische Eigenschaften

Größere Kristalle des Dimethylformamid-Adduktes, die an feuchter Luft längere Zeit aufbewahrt wurden, verwandelten sich langsam in hellblaue, fast weißerscheinende Pseudomorphosen, die zunächst hochviskos waren und später zu einem polykristallinen Aggregat der ursprünglichen Form austrockneten. Die Röntgenaufnahme eines solchen Zersetzungsproduktes, das sich im Laufe etwa eines halben Jahres gebildet hatte, ergab, daß es sich dabei um Kupfer(II)formiat-Dihydrat handelte. Diese Hydrolyse geschieht viel schneller, wenn das Dimethylformamid-Addukt in fein verriebener Form vorliegt. Abb. 27 zeigt unter a) ein Pulverdiagramm, das von frisch verriebenem Addukt hergestellt wurde. Es hatte noch eine grüne Farbe. Bereits nach drei Stunden war die Farbe des fein verriebenen Adduktes deutlich aufgehellt. Das dann angefertigte Röntgendiagramm ist unter b) aufgeführt. Nach etwa einer Woche war die Zersetzung quantitativ. Das entstandene Produkt ergab das Diagramm c). In der

Aufnahme a) ist das Diagramm relativ linienarm. Die intensivsten Linien des Zersetzungsproduktes sind aber bereits deutlich erkennbar. In der Aufnahme b) liegt ein extrem linienreiches Diagramm vor, das auf die Anwesenheit von mehreren, verschiedenen chemischen Verbindungen deutet. Im Pulverdiagramm c) schließlich liegt nur noch das Kupfer(II)formiat-Dihydrat vor. Dieses Pulverdiagramm ist wiederum linienärmer. Das Kupfer(II)formiat-Dimethylformamid-Addukt ist im Ölpumpenvakuum gewichtskonstant. Das Dimethylformamid ist also auch hier relativ fest gebunden. Dieses Verhalten deutet, zusammen mit der grünen Farbe, die für zweikernige Kupfer(II)-Carboxylat-Komplexe charakteristisch ist, daraufhin, daß dieses Addukt in einer ähnlichen Struktur kristallisiert wie das entsprechende Dimethylsulfoxid-Addukt. Weiterhin stützt die Zusammensetzung der Form $Cu(CHO_2)_2 \cdot 1HCON(CH_3)_2$ diese Annahme.

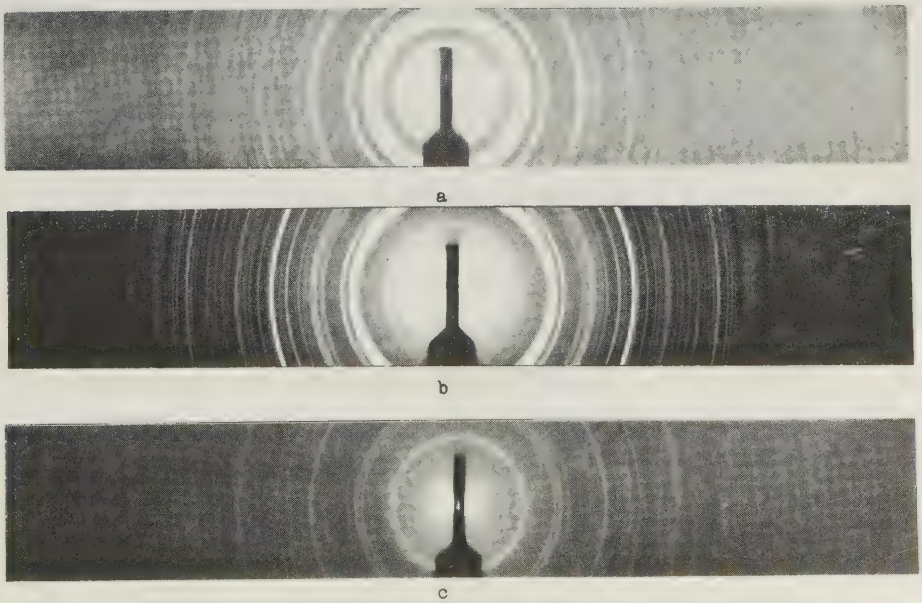
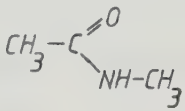


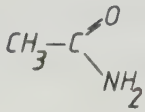
Abb. 27 Debye-Scherrer-Aufnahmen von fein verriebenem Kupfer(II)-formiat-Dimethylformamid-Addukt a) unmittelbar nach dem Verreiben, b) nach 3 Stunden, c) nach einer Woche

4. Die Umsetzung mit weiteren Amiden

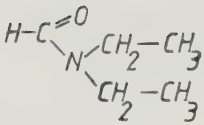
In weiteren Versuchen wurde das Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat auch mit N-Methylacetamid (3) Acetamid (4), N,N-Diethylformamid (5), N-Ethylformamid (6) und Formamid (7) umgesetzt.



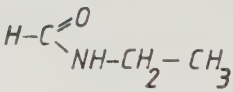
3



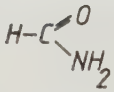
4



5



6



7

4.1. N-Methylacetamid

Bei Raumtemperatur liegt N-Methylacetamid als Festkörper vor (Schmp. 28°C) (43). Im geschmolzenen Zustand reagierte es mit Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat unter Bildung einer schwach grün gefärbten Lösung, die sich jedoch bereits bei Temperaturen von 55° bis 60°C zu zersetzen begann. Innerhalb kurzer Zeit verfärbte sich die Lösung und ein brauner Niederschlag fiel aus. Aus diesem Grunde wurden keine Kristalle des Adduktes erhalten.

4.2. Acetamid

Acetamid liegt bei Raumtemperatur ebenfalls als Festkörper vor

(Schmp. 82°C). In geschmolzenem Acetamid führte die Umsetzung mit Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat bei Temperaturen zwischen 80° und 100°C in jedem Fall zu rascher Zersetzung.

Deshalb wurde die Reaktion abgeändert: In einem 1 : 1-Gemisch aus Ethanol und Wasser (in reinem Ethanol ist Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat schlecht löslich) wurde Acetamid gelöst. Zu dieser Lösung wurde dann so viel gesättigte Kupfer(II)formiat-Lösung gegeben, daß ein Molverhältnis Acetamid : Kupfer von 2 : 1 resultierte. Diese neue Lösung hatte die blaue Farbe des wässrigen Kupfer(II)formiats behalten. Durch Eindunsten im Exsikkator über Tetraphosphordecaoxid wurden innerhalb weniger Tage große, hellblaue Kristalle mit einer Kantenlänge bis zu 5mm erhalten. Eine Debye-Scherrer-Aufnahme zeigte jedoch, daß es sich nicht um eine neue Additionsverbindung handelte, sondern um Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat. Aus der alkoholischen Lösung kristallisierte also in Anwesenheit von genügend Acetamid und Wasser nur das Tetrahydrat und nicht ein Acetamid-Addukt aus.

4.3. N,N-Diethylformamid

Durch Auflösen von Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat in flüssigem N,N-Diethylformamid wurde eine grüne Lösung erhalten, die sich oberhalb von 60°C zersetzte. Aus einer bei 50°C gesättigten Lösung bildeten sich beim Abkühlen kleine, dunkelgrüne Kristalle. Sie waren im Ölpumpenvakuum (ca. 0.1mbar) gewichtskonstant und zersetzten sich thermisch ab 140°C.

4.4. N-Ethylformamid

Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat reagierte mit N-Ethylformamid ebenfalls unter Bildung einer grün gefärbten Lösung. Beim Abkühlen fielen sehr kleine, dunkelgrüne Kristalle aus. Auch sie waren im Ölpumpenvakuum gewichtskonstant. Ihre thermische Zersetzung erfolgte ab 145°C.

4.5. Formamid

Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat löste sich in einem Gemisch von Wasser und Formamid im Verhältnis 1 : 1 unter Bildung einer intensiv blau gefärbten Lösung. Beim Abkühlen einer solchen in der Hitze gesättigten Lösung entstanden dann gut wachsende, blaue Kristalle, die bis zu mehreren Millimetern groß wurden. Nach dem Abfiltrieren ließen sie sich sehr schlecht trocknen, weil sie mit Formamid benetzt waren, das bei Raumtemperatur einen sehr niedrigen Partialdruck besitzt (Siedepunkt des Formamids: 105°C bei 15 mbar). Deshalb wurden sie mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Verwitterungserscheinungen traten nicht auf.

Von den erhaltenen Kristallen wurden Analysen angefertigt. Der Gehalt an Kupfer wurde iodometrisch, der an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff durch Mikroverbrennungsanalysen bestimmt. Zum Vergleich mit den erhaltenen Werten sind die theoretischen Analysenwerte für drei verschiedene Wassergehalte in der Tabelle 12 angegeben. Aus der Analyse ergibt sich die Zusammensetzung $Cu(HCO_2)_2 \cdot 2HCONH_2$. Das Formamid-Addukt liegt also in wasserfreier

Form vor. Damit stimmt die Beobachtung überein, daß diese Verbindung im Olpumpenvakuum gewichtskonstant ist. Die blaue Farbe deutet darauf hin, daß in diesem Fall keine zweikernige Struktur wie im Fall des Dimethylsulfoxid-Adduktes vorliegt. Es ist möglich, daß es sich hier um eine Schichtstruktur handelt.

Gewichts-%	Zusammensetzung: $Cu(CHO_2)_2 \cdot 2HCONH_2 \cdot nH_2O$					
	Formelgewicht	Cu	C	H	N	O
n = 0	243.66	26.08	19.72	3.31	11.50	39.40
theoret. für n = 1	261.68	24.28	18.36	3.85	10.70	42.80
n = 2	279.69	22.72	17.18	4.32	10.02	45.76
gefunden	243.66	25.69	19.91	3.25	11.44	39.71

Tabelle 12 Analysenwerte für das Kupfer(II)formiat-Formamid-Addukt

5. Die Umsetzung mit Alkoholen

Formal kann man im Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat das Wasser H-O-H durch Alkohole R-O-H ersetzen. In den Wasserschichten des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats sind alle Sauerstoffatome so dicht beieinander, daß zwischen allen Wasserstoffbrücken bestehen: Die Abstände betragen 278pm bzw. 274pm. Außerdem sind noch Wasserstoffbrücken zum Sauerstoff der Formiatanionen vorhanden. Dieser Abstand beträgt im günstigsten Fall 282pm (13). Da jede Wasserstoffbrücke einen Energiegewinn bedeutet, sollte erwartet werden, daß ein Ersatz von Wasser durch Alkohol zu Verbindungen führt, die entweder stark destabilisiert sind oder die in einem anderen Gitter kristallisieren. Denn die Anzahl der Protonen, die Wasserstoffbrücken ausbilden können, wird beim Ersatz des Wassers durch Alkohol auf die Hälfte erniedrigt. Die Anzahl der freien Akzeptor-Elektronenpaare an Sauerstoffatomen bleibt jedoch erhalten.

5.1. Ethanol

Im ersten, orientierenden Versuch wurde Kupfer(II)formiat-Anhydrid, das aus dem Tetrahydrat durch Entwässern über Tetraphosphordecaoxid gewonnen wurde, mit 96%-igem Ethanol übergossen. Es trat keine sichtbare Reaktion ein. Das Anhydrid schien in diesem Alkohol völlig unlöslich zu sein.

In einem weiteren Versuch wurde Kupfer(II)formiat-Anhydrid in wasserfreiem Ethanol mehrere Tage lang am Rückfluß gekocht. Dabei färbte sich die flüssige Phase zwar nur außerordentlich

schwach, aber doch deutlich erkennbar türkis. Beim Abkühlen der heiß filtrierten Lösung fiel ein amorph aussehender, schwach grün gefärbter Niederschlag aus. Dieses Produkt hatte schon rein äußerlich keine Ähnlichkeit mit dem gut kristallisierten, hellblauen Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat.

In einem letzten Versuch wurden 90ml 96%-igen Ethanols mit 9ml einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von Kupfer(II)formiat in Wasser versetzt. Es fiel ein hellblauer, amorph aussehender Niederschlag aus. Die blaue Lösung wurde mit dem Niederschlag aufgekocht, heiß abfiltriert, und das klare Filtrat wurde zum Auskristallisieren stehen gelassen. Es entstanden schöne, hellblaue, tafelige Kristalle. Eine Debye-Scherrer-Aufnahme ergab, daß es sich nicht um ein neues Addukt handelte, sondern um das Kupfer(II)formiat-Dihydrat, das aus wässriger Lösung bei 60°C auskristallisiert.

5.2. Butanol

Eine Umsetzung von Kupfer(II)formiat mit Butanol ließ überhaupt keine Reaktion erkennen. Es veränderte sich weder das Aussehen des Anhydrats noch die Farbe der Lösung.

5.3. Methanol

Kocht man Kupfer(II)formiat-Anhydrid mehrere Stunden unter wasserfreiem Methanol am Rückfluß, so erhält man eine schwach türkis gefärbte Lösung. Dunstet man diese heiß filtrierte Lösung im Trockenschrank bei 50°C langsam ein, so wachsen an den

Gefäßwänden kleine, igelig ausschauende, intensiv blau gefärbte Kristallaggregate. Für eine Analyse war die erhaltene Menge zu gering. Die aus einer Debye-Scherrer-Aufnahme berechneten d-Werte sind mit ihren Intensitäten im Anhang aufgeführt.

6. Die Umsetzung mit Harnstoff

Löst man in einer heißen, sehr konzentrierten Lösung von Harnstoff in Wasser Kupfer(II)formiat-Kristalle einer beliebigen Hydratstufe, so entsteht eine intensiv blau gefärbte Lösung. Aus ihr bilden sich je nach Temperatur zwei unterschiedliche Produkte: Bei Temperaturen von 50°C oder höher bildet sich das Kupfer(II)formiat-Monoharnstoff-Addukt, das aus der dunkelblauen Lösung mit grüner Farbe auskristallisiert. Die Struktur dieser Verbindung ist bekannt und wird in Kap. D 1.3.1. beschrieben.

Bei Temperaturen unter 50°C entsteht das hellblaue Kupfer(II)-formiat-Diharnstoff-Dihydrat. In der Literatur wurde bereits die Darstellung beschrieben und die Zusammensetzung durch Analysen ermittelt (50). In dieser Veröffentlichung untersuchten die Autoren Kishita et al. die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung (siehe Kap. D 1.3.1.) und schlossen aus den Daten, daß das Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrat eine dem Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat analoge Struktur haben solle, in der zwei Wassermoleküle durch Harnstoffmoleküle ersetzt sind.

In dieser Arbeit sollten nun folgende Probleme geklärt werden:

a) Ist das Harnstoffmolekül über das Stickstoffatom oder über das Sauerstoffatom an das Kupferion koordiniert oder ist es vielleicht gar nicht an das Kupferion koordiniert?

b) Wenn eine Schichtstruktur vorliegt, wie sind dann die Wasserstoffbrücken angeordnet? Gibt es vielleicht eine ferroelektrische oder antiferroelektrische Phase wie im Falle des Tetrahydrats?

Um diese Fragen zu klären, wurden mehrere, gut gewachsene Kristalle röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in Kap. D 2.4. diskutiert.

6.1. Kristallographische Eigenschaften des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrats

Vom Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrat wurden zur Bestimmung der Symmetrie, der Achsen und der Winkel Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen angefertigt. Der monokline Winkel wurde mit einer Bürger-Präzessionsaufnahme bestimmt. Die so erhaltenen Achsen und Winkel wurden später am Automatischen Einkristalldiffraktometer verfeinert. Aus den Weißenbergaufnahmen des Äquators und höherer Schichtlinien konnten Auslöschungsregeln gefunden werden, aus denen die Raumgruppe bestimmt wurde. Über die Dichte, die experimentell nach der Schwebemethode mit Bromoform und Hexan ermittelt wurde, konnte die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle berechnet werden. Weiterhin konnten nach der Identifizierung der Achsen die am Kristall ausgebildeten Flächen und die gute Spaltbarkeit in Bezug auf die Kristallebenen bestimmt werden. Der Habitus der Kristalle ist in Abb. 28 dargestellt. Alle weiteren festgestellten Kristalldaten sind in Tabelle 13 aufgeführt. Eine Indizierung der Pulveraufnahme wurde im Anhang durchgeführt.

Symmetrie	monoklin
Gitterkonstanten	a = 830.1pm
	b = 837.2pm
	c = 804.9pm
	$\alpha = \gamma = 90.0^{\circ}$
	$\beta = 96.37^{\circ}$
Elementarzellenvolumen	$V = 555.88 \cdot 10^{6} pm^{3}$
Formelgewicht	309.724
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 2
Dichte	experimentell : $D_{exp} = 1.840 g/cm^{3}$
	röntgenographisch: $D_{x} = 1.850 g/cm^{3}$
Ausgebildete Flächen	(110), (001)
Spaltbarkeit	vollkommen nach (100)

Tabelle 13 Kristalldaten des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrats

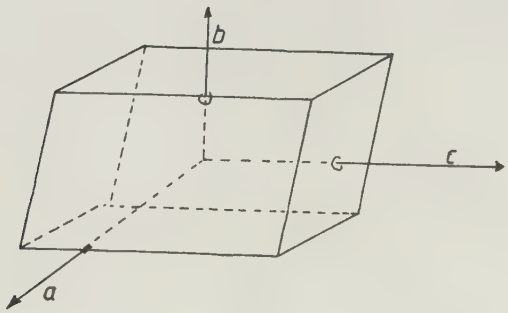


Abb. 28 Der Kristallhabitus des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrats

6.2. Die Strukturbestimmung des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrats

Zur Bestimmung wurde ein Kristall dieser Verbindung am Nonius-Vierkreisdiffraktometer des Kristallographischen Institutes mit monochromatisierter Molybdänstrahlung vermessen. Eine optische Justierung war nicht notwendig, da die Orientierung des Kristalls automatisch bestimmt wurde und alle Reflexionswinkel auf diese Orientierung bezogen wurden. Da die Messungen an diesem Diffraktometer wesentlich schneller verliefen als an den älteren Siemens-Diffraktometern, konnte auf besondere Maßnahmen, die den Kristall vor dem Zerfall schützen sollten, verzichtet werden. Die Indices der gemessenen Reflexe wurden folgendermaßen beschränkt $-12 \leq h \leq 12$, $0 \leq k,l \leq 12$ und $\Theta_{max} = 33^{\circ}$.

Die erhaltenen Intensitäten wurden auf Anraten der an der Messung beteiligten Kristallographen nicht in einer Absorptionskorrektur verändert. Aus den gemessenen Reflexen wurden dann in einer Datenreduktion diejenigen eliminiert, die auf Grund der Auslöschungsregeln keine Intensität haben sollten. Hierbei wurde festgestellt, daß alle Reflexe ausnahmslos die Auslöschungsregeln der Raumgruppe $P2_1/c$ einhielten. Alle diese Strukturbestimmungen erläuternden Daten sind in Tabelle 14 zusammengefaßt. Die Strukturbestimmung wurde nach der Schweratommethode ganz analog wie im Fall des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes durchgeführt. Reflexe mit einem schlechten Untergrund-/Peakhöhe Verhältnis wurden von vornherein mit "OMIT 2.5" unterdrückt, das heißt 187 Reflexe mit $F < 2.5\,\sigma$ (Definition siehe Kap. C 1.6.) wurden unterdrückt. In Tabelle 15

Raumgruppe	$P2_1/c$ - C_{2h}^5
Auslöschungsregeln	h0l: l = 2n; 0k0: k = 2n
verwendete Strahlung	Mo-K_α; λ = 71.069pm
Monochromatisierung	pyrolytischer Graphit
theoret. Intensität des 000-Reflexes	F(000) = 314.00
Linearer Schwächungskoeffizient	μ = 20.54 cm^{-1}
Zahl der gemessenen Reflexe	N_o = 2331
Zahl der ausgelöschten Reflexe	N_a = 127
Zahl der nicht symmetriekonsistenten Reflexe	N_i = 0
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	N_u = 2079
interner R-Wert der symmetrieabhängigen Reflexe	R_i = 0.0179
Zahl der verwerteten Reflexe	N = 1892
Anzahl der variablen Parameter	N_p = 107
Quotient N/NP	N/NP = 17.7
R-Werte nach der	
Atomlagenverfeinerung	22.7 27.4 33.3
Isotropen Verfeinerung	13.4 15.4 18.5
Anisotropen Verfeinerung	8.3 8.7 11.5
+ Wasserstoffatome, isotrop	7.8 8.1 10.6

Tabelle 14 Daten zur Strukturbestimmung des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrats

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
CU	0.0000	0.0000	0.0000	.5000	.0170	.0004	.0092	.0001	.0031	.0025
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0003	.0003	.0003	.0001	.0002	.0001
O1FO	.0681	.7951	.9026	1.0000	.0302	.0136	.0248	-.0053	.0013	.0052
	.0003	.0003	.0003	0.0000	.0011	.0009	.0010	.0008	.0008	.0008
O2FO	.6524	.5944	.7236	1.0000	.0327	.0115	.0229	-.0026	.0050	.0024
	.0003	.0003	.0003	0.0000	.0011	.0009	.0010	.0008	.0008	.0008
O--U	.4571	.2149	.7576	1.0000	.0352	.0293	.0361	-.0053	-.0059	-.0028
	.0004	.0004	.0005	0.0000	.0015	.0013	.0016	.0011	.0012	.0011
H2O	.2601	.0943	.0246	1.0000	.0241	.0277	.0392	.0013	.0055	-.0001
	.0003	.0003	.0004	0.0000	.0011	.0012	.0014	.0011	.0010	.0009
N1-U	.3763	.7041	.1236	1.0000	.0323	.0168	.0570	.0022	-.0090	.0009
	.0004	.0004	.0005	0.0000	.0015	.0013	.0022	.0014	.0015	.0011
N2-U	.2684	.4583	.0327	1.0000	.0376	.0186	.0443	.0006	-.0096	-.0039
	.0005	.0004	.0005	0.0000	.0017	.0013	.0020	.0014	.0014	.0013
C-FO	.0156	.7328	.7647	1.0000	.0262	.0145	.0294	.0015	.0015	.0055
	.0004	.0004	.0004	0.0000	.0014	.0012	.0015	.0011	.0011	.0010
C--U	.3694	.5467	.1390	1.0000	.0211	.0200	.0303	.0014	.0048	.0017
	.0004	.0004	.0005	0.0000	.0013	.0014	.0015	.0012	.0011	.0011
H-OH	.3123	.0508	.9127	1.0000	.0379					
	.0066	.0067	.0068	0.0000	.0135					
HO-H	.0717	.0867	.0976	1.0000	.0513					
	.0081	.0082	.0076	0.0000	.0176					
H-FO	.9078	.8010	.0585	1.0000	.0876					
	.0043	.0120	.0092	0.0000	.0254					
H1N1	.3044	.7443	.0129	1.0000	.0503					
	.0075	.0083	.0078	0.0000	.0169					
H2N1	.4394	.7657	.1896	1.0000	.0492					
	.0071	.0078	.0072	0.0000	.0166					
H1N2	.2919	.3531	.0457	1.0000	.0663					
	.0085	.0102	.0090	0.0000	.0204					
H2N2	.4783	.4971	.0962	1.0000	.0769					
	.0133	.0074	.0144	0.0000	.0314					

Tabelle 15 Lageparameter (X/A, Y/B, Z/C), Besetzungszahlen (K) und Temperaturfaktoren (U_{ij}) der Atome im Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrat

sind die errechneten Lageparameter, Besetzungszahlen und Temperaturfaktoren der Atome wiedergegeben. Die F_o-F_c-Tabellen finden sich im Anhang.

6.3. Strukturbeschreibung

Das Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrat kristallisiert in einer ausgeprägten Schichtstruktur, die aus elektrisch neutralen Kupferformiatschichten besteht. Zwischen zwei benachbarten Kupferformiatschichten ist jeweils ein über Wasserstoffbrücken vernetzter Verband aus Wasser- und Harnstoffmolekülen eingebaut. Die Elementarzelle umfaßt in Richtung der c-Achse eine solche Kombination aus Kupferformiatschicht und Wasser-Harnstoff-Verband. Damit unterscheidet sich diese Verbindung ganz deutlich vom Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Addukt, weist aber eine strenge Analogie zum Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat auf.

6.3.1. Die Koordination am Kupferion

Das Kupferion befindet sich im Zentrum eines verzerrten Oktaeders. In nahezu quadratischer Anordnung sind vier Sauerstoffatome, die zu vier verschiedenen Formiatanionen gehören, mit relativ kurzen Bindungen (198.3 - 197.0pm) um das Kupferion angeordnet. Die beiden axialen Positionen sind in deutlich vergrößertem Abstand (244.2pm) von den Sauerstoffatomen zweier Wassermoleküle besetzt. Die Bindungen des Kupferions zu diesen Atomen stehen nahezu senkrecht auf der quadratischen Ebene, in der sich das Kupferion und die vier Formiatsauerstoffatome

befinden, wie aus den Winkeln O_F - Cu - O_W (F= Formiat, W= Wasser-) von 91° ± 0.1° hervorgeht. Der Kupferoktaeder ist mit seinen Winkeln und Abständen in Abb. 29 wiedergegeben.

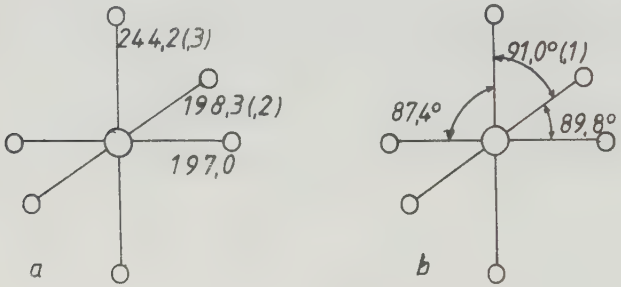


Abb. 29 Die oktaedrische Koordination des Kupferions:
a) Abstände (pm); b) Winkel (Grad)

6.3.2. Die Struktur und Anordnung der Formiatanionen

Die Formiatanionen sind völlig eben, denn die Summe aller Winkel am Kohlenstoffatom beträgt 360°. Die Bindungslängen der beiden C - O-Bindungen sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch (125.3pm bzw. 125.4pm). Der Winkel O-C-O beträgt 123.5°

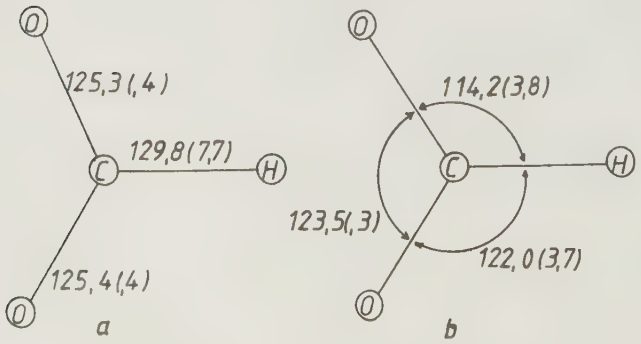


Abb. 30 Die Struktur des Formiatanions:
a) Abstände (pm); b) Winkel (Grad)

und ist also wie in allen anderen vier bekannten Formiatstrukturen über 120° aufgeweitet. Das Wasserstoffatom ist nur ungenau erfaßt. Sein berechneter Bindungsabstand beträgt 130 ± 8pm und erscheint damit sehr groß. Das Anion ist in Abb. 30 dargestellt.

Die Formiatanionen treten als zweizähnige Liganden auf. Damit sind im Prinzip vier unterschiedliche Anordnungen möglich (61), die in Abb. 31 wiedergegeben sind.

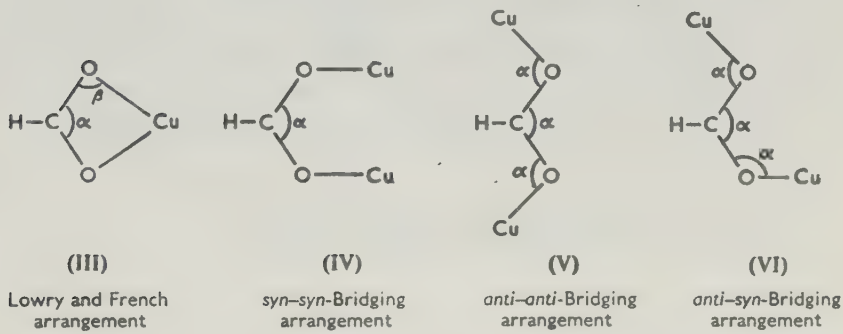


Abb. 31 Verbrückungsmöglichkeiten der Formiatanionen nach Martin und Waterman (61)

Im Fall der Kupferformiate wurden alle diese Verbrückungen bis auf die Lowry-French-Anordnung, die einen sehr gespannten Vierring ergibt, gefunden. Die syn-syn-Verbrückung tritt als einzige Anordnung im Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Addukt auf und ist für alle Verbindungen, die in der Kupfer(II)-acetat-Monohydrat-Struktur kristallisieren, charakteristisch. Die alleinige antisyn-Verbrückung tritt im königsblauen Kupfer(II)formiat-anhydrid auf und führt zur ausgeprägten räumlichen Vernetzung

der Struktur dieser Verbindung. Das Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat mit seiner Schichtstruktur enthält die Formiatanionen nur in der anti-anti-Verbrückung. Eine Verbindung, in der zwei Verbrückungstypen auftreten, ist das Kupfer(II)formiat-Dihydrat. Durch die vorliegenden anti-anti-Verbrückungen resultiert ein deutlicher Schichtcharakter dieser Verbindung. Die daneben auftretenden syn-anti-Anordnungen führen jedoch zu einer festen Verknüpfung der Schichten in der dritten Dimension.

Im Falle des hier behandelten Kupfer(II)formiat-Dihydrats liegt wiederum die alleinige anti-anti-Verbrückung vor. Es folgt daraus, daß die Kupferformiatschichten dieser Verbindung mit denen im Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat praktisch identisch sind.

6.3.3. Die Struktur der Kupferformiatschicht

Die Kupferformiatschicht besteht aus einem großen, gewellten Ringsystem. Die Aufsicht auf diese Schicht ist in Abb. 32 dargestellt. Die Ringe sind 16-gliedrig und aus vier Kupferionen und vier Formiationen aufgebaut. Die Welligkeit der Struktur erkennt man, wenn man eine Projektion der Formiationen in die a-b-Ebene anfertigt (Abb. 33). Die Neigung der quadratischen Koordinationssphäre des Kupferions gegen die b-Achse beträgt etwa 22°. Vergleicht man die Kupferformiatschichten in Abb. 32 mit denen im Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat in Abb. 1 , so erkennt man, daß nach der Umbenennung der Achsen (c→a) und einer Translation um $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ beinahe deckungsgleiche Schichten entstehen. Der größte Unterschied zwischen beiden Strukturen besteht darin, daß sich die Achsen der Kupferformiatschicht unter-

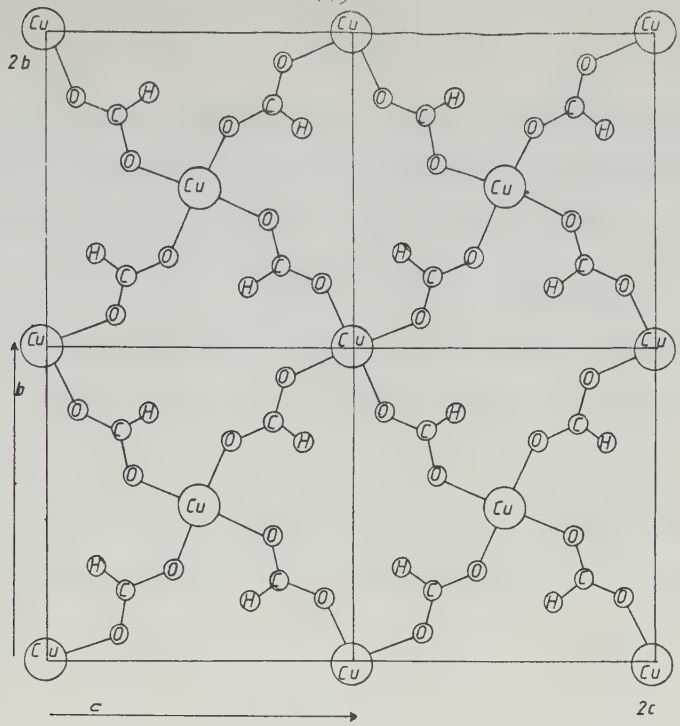


Abb. 32 Kupferformiatschicht (4 Elementarzellen), Projektion in die b-c-Ebene

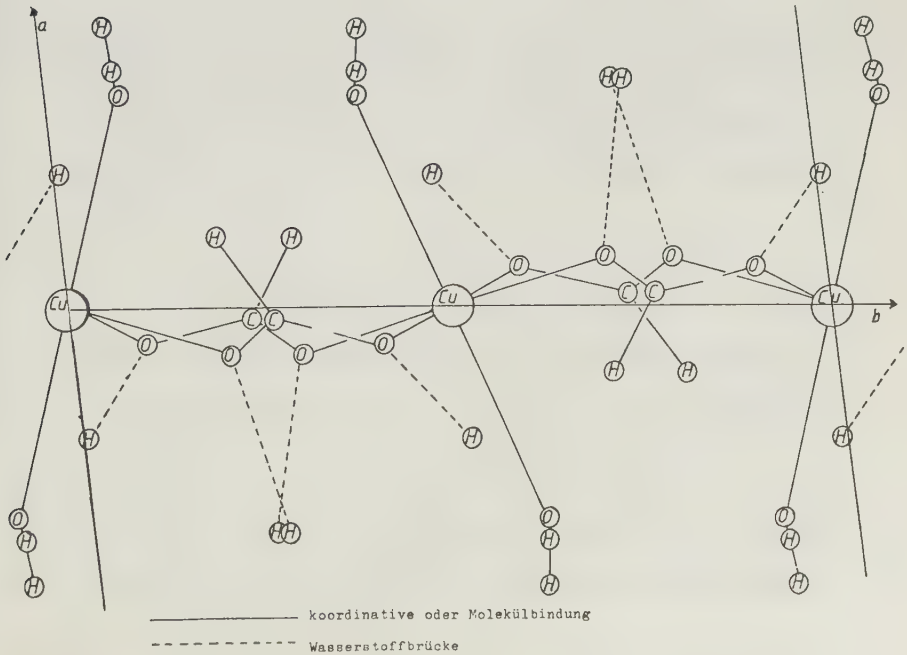


Abb. 33 Projektion einer Kupferformiatschicht in die a-b-Ebene

scheiden: Während der Grundriß der Kupferformiatschicht im Fall des Tetrahydrats beinahe quadratisch ist, ist er im Fall der vorliegenden Verbindung deutlich in Richtung auf ein Rechteck verzerrt. Eine ähnliche Verzerrung war bereits in der Phase, die durch Entwässerung des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats entsteht, beobachtet worden. Die Achsen der Kupferformiatebenen sind für diese drei Verbindungen in Tabelle 16 wiedergegeben.

Verbindung	Achse 1(pm)	Achse 2(pm)	Verhältnis	F_{CF} [p
$Cu(CHO_2)_2 \cdot 4H_2O$	a = 818	b = 815	a:b=1.004	66.67·1
$Cu(CHO_2)_2$	a = 833.7	b = 803.3	a:b=1.038	66.97·1
$Cu(CHO_2)_2 \cdot 2H_2O \cdot 2CO(NH_2)_2$	b = 837.2	c = 804.9	b:c=1.040	67.39·1

Tabelle 16 Grundfläche der Elementarzelle F_{CF}, parallel zur Kupferformiatschicht

Der Vergleich mit dem Anhydrid zeigt, daß diese Verzerrung nicht allein auf die Anwesenheit der Harnstoffmoleküle zurückzuführen ist, deren polare Achsen (anti-)parallel zur b-Achse ausgerichtet sind.

6.3.4. Die Anordnung und Struktur der Wassermoleküle

Im Gegensatz zum Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat liegt in dieser Verbindung nur ein Typ von Wassermolekülen vor. Alle sind vierfach und gleichartig koordiniert: Jedes Wassermolekül ist an drei Wasserstoffbrücken zu zwei Harnstoffmolekülen beteiligt und außerdem koordinativ an ein Kupferion gebunden. Diese vier Bindungen weisen annähernd in die Ecken eines Tetraeders. Als

Winkel der drei Gruppierungen H(n) - O - Cu (n = 1,2,3), wobei H(n) ein Wasserstoffatom in einer vom Wassermolekül ausgehenden Wasserstoffbrücke ist, findet man die Werte 106°, 136° und 111°. Nur die zwei kleineren Winkel entsprechen annähernd dem Tetraederwinkel von 109,47°. Bei der Beurteilung muß man berücksichtigen, daß die röntgenographische Bestimmung der Wasserstoffatome nur mit einer begrenzten Genauigkeit möglich ist. Aus diesen Ergebnissen geht weiterhin hervor, daß die Wasserstoffatome in den Wasserstoffbrücken fixiert sind. So halten sich zwei Wasserstoffatome nahe am Sauerstoffatom des Wassers auf (Abstände: H(1) - O: 98pm H(2) - O: 91pm), während das dritte Wasserstoffatom relativ weit entfernt ist (H(3) - O: 218pm). Der Winkel H1 - O - H2 beträgt 107.6°.

6.3.5. Die Anordnung und Struktur der Harnstoffmoleküle

Die Harnstoffmoleküle sind nicht koordinativ an das Kupferion gebunden. Sie befinden sich über dem Zentrum der großen, 16-gliedrigen Kupferformiatringe und sind lediglich über Wasserstoffbrücken mit den benachbarten Molekülen und den Kupferformiatschichten verbunden.

Die geometrische Struktur eines Moleküls ist in Abb. 34 wiedergegeben. Die Harnstoffmoleküle sind völlig planar; die Summe der Bindungswinkel beträgt am Kohlenstoffatom und an einem Aminostickstoff genau 360°. Die Winkelsumme am anderen Aminostickstoff weicht mit 358° nur unbedeutend von diesem Wert ab. Die Unterschiede in den Bindungslängen C-N (133.7pm bzw. 134.8pm) liegen knapp außerhalb der Fehlergrenzen von ± 0.5pm. Die C-N-

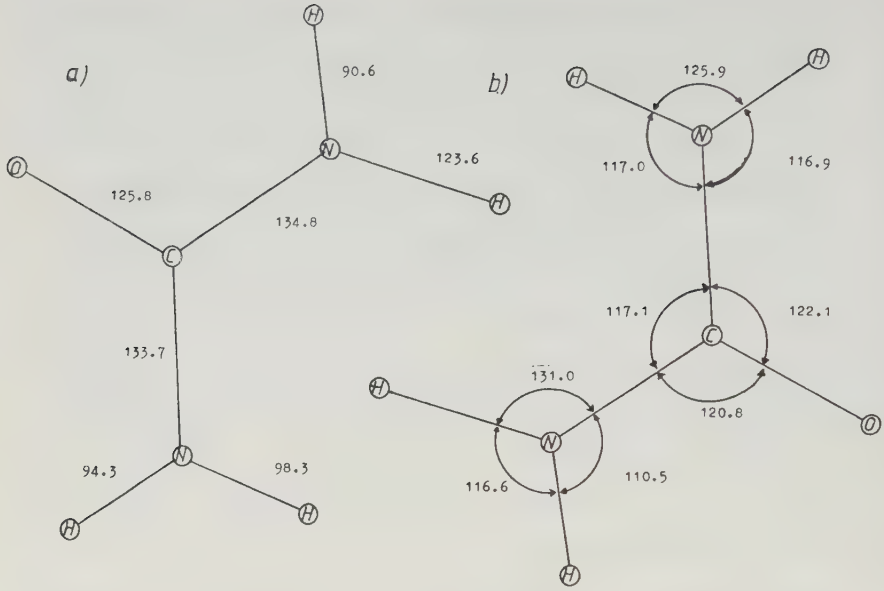


Abb. 34 Die Struktur des Harnstoffmoleküls:
a) Abstände (pm); b) Winkel (Grad)

Abstände sind deutlich größer als der C-O-Abstand (125.8pm). Gegenüber der aliphatischen C-N-Bindung von 147.2pm (43) sind sie jedoch deutlich verkürzt. Sie entsprechen eher dem C-N-Abstand im Pyridin (135.2pm) oder im Formamid (132.2pm), in denen ein starker Doppelbindungsanteil vorliegt. Aus dieser starken Verkürzung der C-N-Abstände und aus der planaren Struktur des gesamten Moleküls folgt, daß die Stickstoffatome sp^2-hybridisiert sind, die Doppelbindung also delokalisiert ist. Dadurch erhalten die Stickstoffatome eine positive Partialladung. Damit ist in Einklang, daß die Aminogruppen mit jedem ihrer Wasserstoffatome Wasserstoffbrücken ausbilden, jedoch nicht als Akzeptoren für Wasserstoffbrücken auftreten. Von jeder Aminogruppe eines Moleküls geht eine Wasserstoffbrücke zur

benachbarten Kupferformiatschicht, so daß jedes Sauerstoffatom der Formiatanionen mit einem Harnstoffmolekül verbunden ist (N-H: 99pm; 126pm H-O: 213pm; 187pm N-O: 299pm; 311pm). Beide Aminogruppen eines Harnstoffmoleküls weisen zur gleichen Kupferformiatschicht. Die zweite Wasserstoffbrücke einer jeden Aminogruppe ist entweder zu einem Wassermolekül (H-N: 90pm; H-O: 218pm; O-N: 305pm) oder zu dem Carbonylsauerstoff (siehe unten) eines benachbarten Harnstoffmoleküls gerichtet.

Aus der Delokalisierung der Doppelbindung folgt weiterhin eine negative Partialladung am Carbonylsauerstoff. Gleichzeitig wird der Doppelbindungscharakter der C-O-Bindung geschwächt. Damit läßt sich auch die zunächst nicht erwartete Koordinationszahl 4 des Carbonylsauerstoffs erklären. Neben der Bindung zum Kohlenstoffatom ist er an drei Wasserstoffbrücken beteiligt. Zwei Bindungen bestehen zu zwei verschiedenen Wassermolekülen und eine dritte zu der Aminogruppe eines anderen Harnstoffmoleküls (O(W)-H: 91pm; 98pm O(C)-H: 194pm; 191pm N-H: 95pm O(C)-H: 202pm). Daß hier wirklich Wasserstoffbrücken vorliegen, geht auch aus den mit sehr viel größerer Genauigkeit bestimmten O-O-Abständen (280.3pm, 280.5pm) und O-N-Abständen (285.7pm) hervor.

6.3.6. Die Struktur des Wasser-Harnstoff-Verbandes

Eine Projektion der Wasser- und der Harnstoffmoleküle in die b-c-Ebene ermöglicht keine klare Vorstellung von der Struktur dieser Schicht, da die Harnstoffmoleküle alle gleichsinnig gegen diese Ebene verdreht sind und die Wassermoleküle inner-

halb der Schicht senkrecht zur Projektionsebene stark verschoben sind. Die Verdrehung der Harnstoffmoleküle wird in einer Projektion der Wasser-Harnstoff-Schicht in die a-c-Ebene deutlich erkennbar (Abb. 35).

Obwohl der Kupferformiatverband jeweils ausgeprägte Schichten in der b-c-Ebene aufweist, bilden die zwischen zwei benachbarten Kupferformiatschichten liegenden Wasser- und Harnstoffmoleküle keinen typischen Schichtverband aus. Die Anordnung dieser Moleküle zueinander ist durch das Wasserstoffbrückenbindungssystem geprägt. Eine besonders einfache Darstellung ergibt sich, wenn man durch diesen Verband in Richtung $[10\bar{1}]$ schneidet und die Anordnung der Wasser- und Harnstoffmoleküle in der Ebene $[10\bar{1}]$-b betrachtet. Diese Ebene ist in Abb. 35 durch die gestrichelte Linie angedeutet.

In einer Teilprojektion auf diese Ebene (Abb. 36) sieht man, daß durch die Wasserstoffbrücke von einer Aminogruppe eines Harnstoffmoleküls zu dem Carbonylsauerstoff andere Kettenverbände aus Harnstoffmolekülen entstehen, die den gesamten Kristall in Richtung der b-Achse durchlaufen. Die Harnstoffmoleküle einer solchen Kette sind über weitere Wasserstoffbrücken ihrer Aminogruppen abwechselnd an der oberen und an der unteren Kupferformiatschicht verankert. Jede Elementarzelle wird von zwei Harnstoffketten durchlaufen, die antiparallel ausgerichtet sind. Die zweite Kette geht durch Inversion am Zentrum der Elementarzelle aus der ersten hervor.

Durch die zusätzlichen Wasserstoffbrücken, die durch die Wasser-

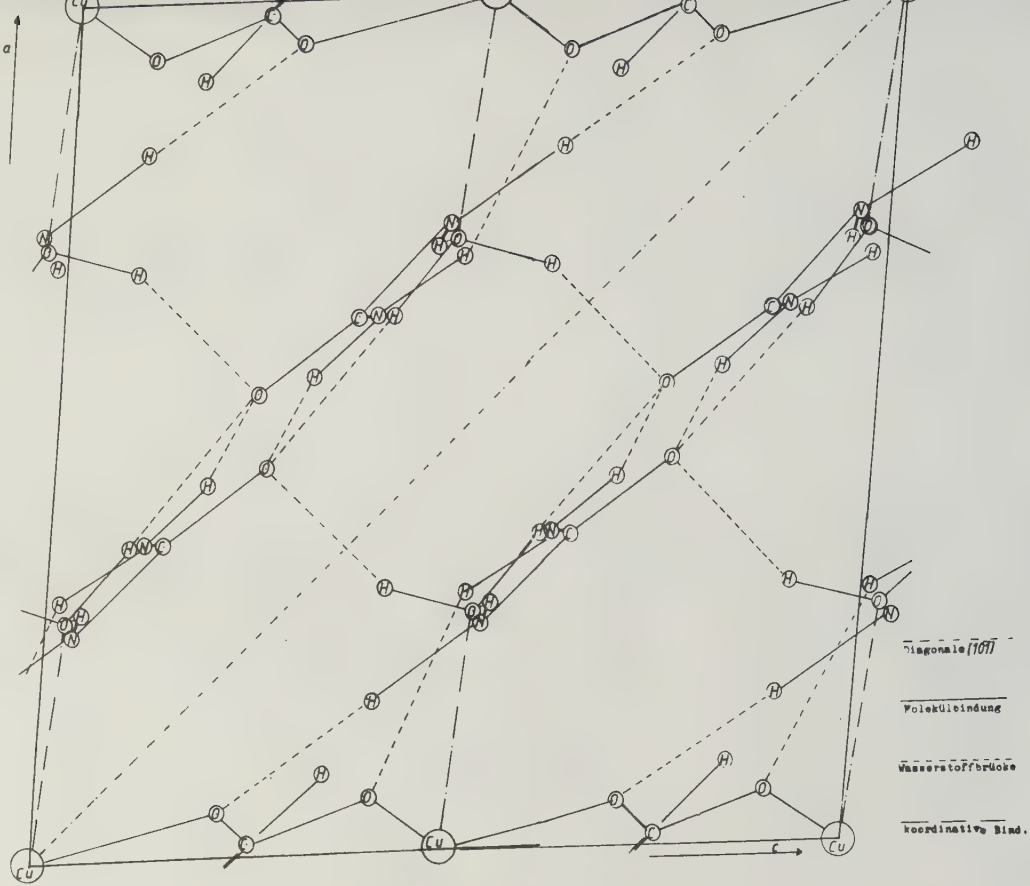


Abb. 35 Projektion der Elementarzelle des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrats in die a-c-Ebene

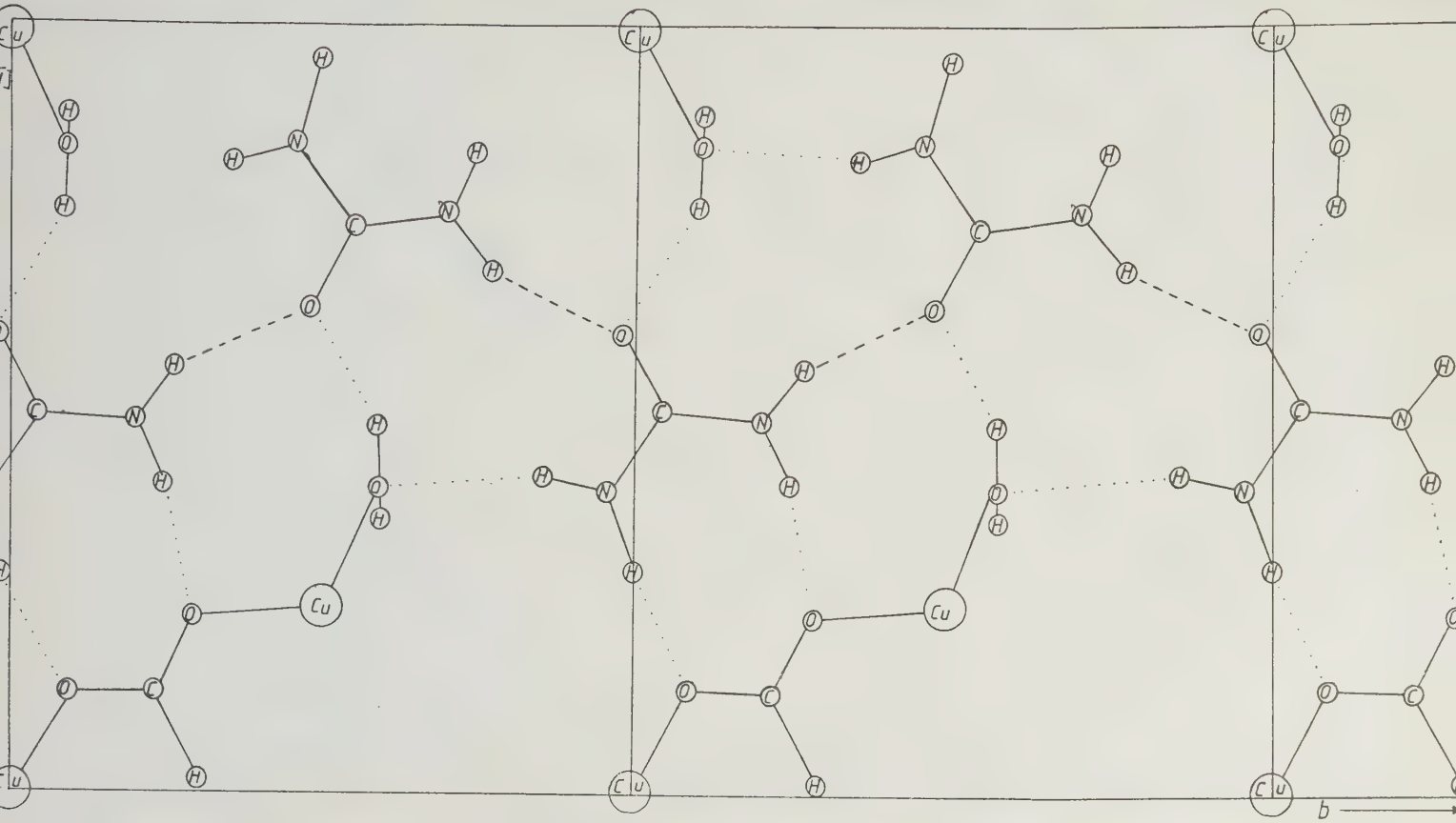


Abb. 36 Teilprojektion einer Harnstoffkette und benachbarter Moleküle

- - - - Wasserstoffbrücken der Harnstoffkette

moleküle im Wasser-Harnstoff-Verband auftreten, werden noch zusätzliche Vernetzungen geschaffen: Von den drei Wasserstoffbrücken, an denen jedes Wassermolekül beteiligt ist, dienen zwei zur zusätzlichen Verknüpfung benachbarter Harnstoffmoleküle innerhalb der gleichen Kette. Nur die dritte Wasserstoffbrücke vernetzt benachbarte Ketten miteinander.

Die Fernordnung der Wasserstoffbrücken wird noch in Kap. D 2.4. im Zusammenhang mit den physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung ausführlich diskutiert.

6.3.7. Diskussion der Temperaturfaktoren

Da der R-Wert durch die anisotrope Verfeinerung von 13.4% auf 8.3% gesenkt wurde, sollen die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} diskutiert werden. Sie sind in Tabelle 15 zusammen mit den Lageparametern und Besetzungszahlen der Atome wiedergegeben. Im Fall des Kupferions haben sie kleine Werte in der für ionische Verbindungen häufigen Größenordnung von etwa 0.01 bis 0.02 für die Diagonalelemente. Die Nichtdiagonalelemente sind dagegen teilweise um etwa eine Größenordnung größer als für ionische Verbindungen erwartet wird (10^{-3} statt 10^{-4}). Die Atome in den Formiatanionen, in Wassermolekülen und in den Harnstoffmolekülen haben größere Temperaturfaktoren (U_{ii}: 0.01 bis 0.06, $U_{ij(i\neq j)}$: bis zu 10^{-2}). Sie sind jedoch deutlich niedriger als die Temperaturfaktoren der Kohlenstoffatome in den Methylgruppen des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes.

Durch die Einführung der Wasserstoffatome und ihrer isotropen

Verfeinerung wurde der R-Wert noch einmal um 0.5% gesenkt. Sie machen sich also in der Strukturbestimmung signifikant bemerkbar. Damit stimmt auch überein, daß sich sinnvolle O-H - und N-H - und C-H -Abstände ergeben. Die höchste Beweglichkeit hat hier das Wasserstoffatom des Formiatanions. Es unterscheidet sich von allen anderen dadurch, daß es als einziges keine Wasserstoffbrücken ausbildet.

6.3.8. Vergleich der Strukturdaten des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrats mit denen analoger Verbindungen

Verbindungen mit analogen Strukturen sind in diesem Fall recht selten: Nur das Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat hat eine analoge Schichtstruktur (13). Weiterhin sollen noch zum Vergleich die Strukturen des Kupfer(II)formiat-Dihydrats (15,16) und des Kupfer(II)formiat-Anhydrids (königsblaue Modifikation) (17) herangezogen werden. Der Harnstoff, der lediglich über Wasserstoffbrücken im System gebunden ist, kann schlecht mit Harnstoff in Verbindungen verglichen werden, in denen er koordinativ gebunden ist. Deswegen wird als Vergleichssubstanz der reine, kristalline Harnstoff herangezogen (62,63). In Tabelle 17 sind alle Abstände und Winkel dieser Verbindungen mit denen des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrats verglichen.

6.3.9. Diskussion

Die Übereinstimmung des hier gefundenen Modells mit analogen Verbindungen ist sehr gut. Es wird eine dem Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat entsprechende Struktur gefunden, in der die nicht

koordinativ gebundenen Wassermoleküle durch Harnstoffmoleküle ersetzt sind. Diese sind ebenfalls nur über Wasserstoffbrücken im Kristall gebunden. Da das Harnstoffmolekül aber mehr Wasserstoffbrücken aufbauen kann, wird die Wasserstoffbrückenstruktur wesentlich komplizierter als im Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat. Ganz besonders muß festgestellt werden, daß sowohl das Wassermolekül als auch der Carbonylsauerstoff des Harnstoffs die maximal mögliche Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Daraus resultiert für beide Sauerstoffatome die Koordinationszahl 4. Die Aminogruppen stellen ebenfalls alle Wasserstoffatome für Wasserstoffbrücken zur Verfügung, wirken also als Donoren. Als Akzeptoren hingegen treten sie nicht auf.
Die Struktur der Harnstoff- und Wassermoleküle stimmt mit den Strukturen dieser Verbindung im reinen, kristallinen Zustand sehr gut überein.

Die Strukturbestimmung des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrats bereitete große Schwierigkeiten: Der erste Kristall, der auf einem Siemens-Einkristalldiffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung und Zr-Filter vermessen wurde, begann sich zu zersetzen, nachdem etwa 900 Reflexe vermessen waren. Die Intensität des Referenzreflexes (-7 2 2), die jeweils nach der Messung von 15 Reflexen neu bestimmt wurde, verringerte sich dabei ähnlich, wie dies in Abb. 14 für den entsprechenden Reflex des Dimethylsulfoxid-Adduktes gezeigt ist. Nachdem die Intensität des Referenzreflexes auf die Hälfte ihres Anfangswertes abgefallen war, wurden alle weiteren Messungen an diesem Kristall eingestellt. Eine unmittelbar darauf angefertigte Drehkristallaufnahme ist in Abb. 37 wiedergegeben. Es ist deut-

Autor Literaturzitat Verbindung	Eigene Arbeit $Cu(CHO_2)_2 \cdot 2H_2O \cdot$ $\cdot 2(NH_2)_2CO$	Kiriyama et al. (13) $Cu(CHO_2)_2 \cdot 4H_2O$	
Jahr	1977	1954	
Methode	automat. Messung	Filmauswertung	
Anzahl d. Reflexe	2079	?	
R-Wert	0.075	0.11	
1. Abstände (pm)			
Cu - O(F)	197.0; 198.3±0.2	200; 201	
Cu - O(W)	244.2±0.3	236	
C(F) - O(F)	125.3; 125.4±0.4	125; 126	
C(F) - H(F)	130.3±7.8		
C(U) - O(U)	125.8±0.5		
C(U) - N(U)	133.7; 134.8±0.5		
N(U) - H(1)	98.3±6.2; 90.6±8.4		
N(U) - H(2)	123.6±9.8; 94.3±6.0		
2. Winkel (Grad)			
O(F) - Cu - O(F)			
O(F) - Cu - O(W)	91.0±0.1		
O(F) - C(F) - O(F)	123.5±0.3	120	
O(U) - C(U) - N(U)	122.1±0.4		
N(U) - C(U) - N(U)	133.7±0.5; 134.8±0.5		
C(U) - N(U) - H(1)	110.5±4.9; 116.9±3.9		
C(U) - N(U) - H(2)	117.0±3.9; 131.0±3.1		
O(F) - C(F) - H(F)			

Tabelle 17 Vergleich der Struktur des Kupfer(II)formiat-Diharn-

	Bukowska-Str. (15) $Cu(CHO_2)_2 \cdot 2H_2O$	Kay et al. (16) $Cu(CHO_2)_2 \cdot 2H_2O$	Barclay et al. (17) $Cu(CHO_2)_2$	Nahringbauer (58) HCOOH	Pryor et al. (62) $(H_2N)_2CO$
	1964	1967	1961	1968	1970
	Filmauswertung	Filmauswertung	Filmauswertung	halbautom.	Neutronenb.
	195	195	125	519	
	0.09	0.095	0.12	0.049	0.038
	203; 202	198.8; 201.9±1.7	193 - 199		
	226	230.4±1.8			
	119; 129	126; 130±3	124 - 130	122.1; 131.1	
				92	
					125.3
					133.2
					99.1
					99.8
	89; 90	89.2; 88.5±0.7	88.5; 95	123.6	
	87	86.8±0.7			
	124	121±2	122		
					121.7
					120.8
					119.1
				111; 125.3	

stoff-Dihydrats mit der verwandter Verbindungen

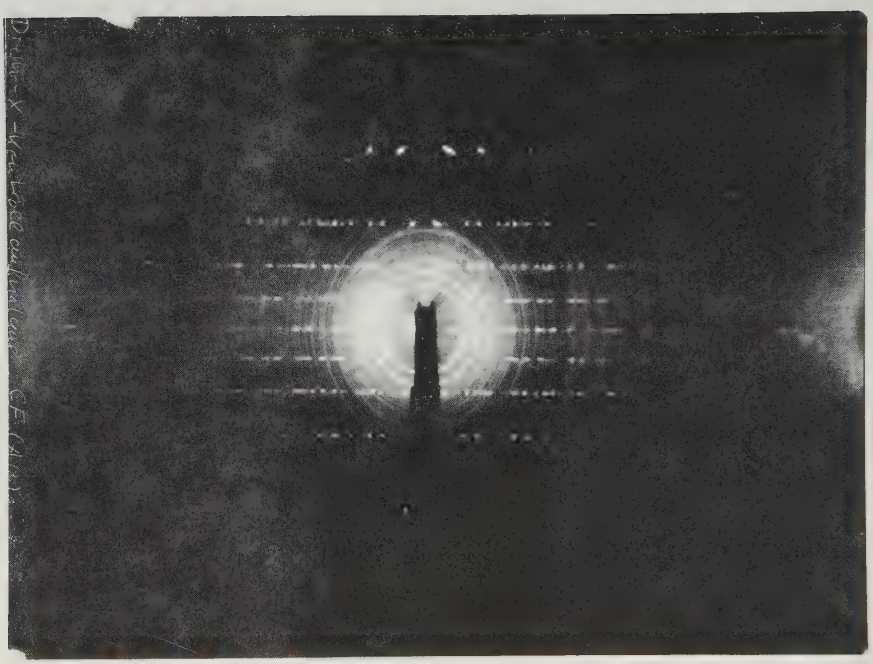


Abb. 37 Drehkristallaufnahme des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrats unmittelbar nach Beendigung der Messungen am Einkristalldiffraktometer mit gefilterter Mo-Strahlung

lich zu erkennen, daß sich der Kristall während der Messungen unter Bildung einer polykristallinen Substanz zersetzte. Die Betrachtung des Kristalls unter der Stereolupe ergab, daß seine äußere Form erhalten war, daß seine Farbe jedoch in einigen Bereichen von Hellblau nach Braun umgeschlagen und seine Durchsichtigkeit in diesen Bereichen herabgesetzt war. Trotz der Überlagerung einer Zersetzungsreaktion wurde eine Strukturbestimmung versucht, da in dem ähnlichen Fall des Dimethylsulfoxid-Adduktes ein sinnvolles Ergebnis erhalten worden war. Da bei der Datenreduktion einige Reflexe sehr deutlich die Symmetrie-

bedingungen der verwendeten Raumgruppe verletzten, wurden außerdem Zweifel an der Richtigkeit der Raumgruppe ($P2_1/c$) geweckt. Mit den 2287 gemessenen, unabhängigen Reflexen wurde in den verschiedenen Verfeinerungen schließlich nur ein R-Wert von 27.9% erreicht. Das erhaltene Strukturmodell konnte mit diesem Richtigkeitsquotienten in keiner Weise vertreten werden. Die Rechnungen wurden deshalb mit den zuerst gemessenen, 893 unabhängigen Reflexen wiederholt, da bis zu diesem Zeitpunkt der Zerfall des Kristalls noch nicht sichtbar eingesetzt hatte. Es wurde das gleiche Strukturmodell erhalten wie bei der Berücksichtigung aller 2287 Reflexe. Nach der anisotropen Verfeinerung wurde jedoch auch hier nur ein R-Wert von 13% erreicht. Da auch dieses Ergebnis unbefriedigend war, wurden die Messungen unter veränderten Bedingungen wiederholt, um den Kristall vor dem Zerfall zu schützen. Insbesonders wurden die Messungen mit der energieärmeren Cu-K_α-Strahlung (λ = 154.18pm) unter Verwendung eines Ni-Filters durchgeführt. Dieser Kristall blieb während der Messung stabil. Die Strukturbestimmung führte jedoch lediglich zu einem R-Wert von 17.4%. Da sich dieser R-Wert nicht mehr signifikant verringern ließ, mußte angenommen werden, daß ein prinzipieller Fehler vorlag. Da viele Reflexe die Auslöschungsregeln und Symmetriebedingungen der Raumgruppe $P2_1/c$ verletzten, wurden die Rechnungen in allen monoklinen Raumgruppen wiederholt, die nicht flächenzentriert sind und die nicht allein durch ein zusätzliches Inversionszentrum aus einer einfacheren Raumgruppe hervorgehen. Der beste, hier erhaltene R-Wert war 23.3% (Raumgruppe $P2_1$). Nach diesen Ergebnissen wurden alle Arbeiten an diesen Datensätzen aufgegeben. Es wurde nun noch einmal ganz von vorne begonnen. Ein neuer Kristall wurde am vollautomati-

schen Nonius-Diffraktometer mit monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung vermessen. Die Reflexe erfüllten nun ausnahmslos die Auslöschungsregeln und Symmetriebedingungen der Raumgruppe $P2_1/c$. Der erreichte R-Wert von 7.8% ist wesentlich besser als alle vorher erreichten und gut genug, um das Strukturmodell vertreten zu können. Das erhaltene Modell war mit den anderen Modellen, die in der gleichen Raumgruppe erhalten worden waren, qualitativ identisch.

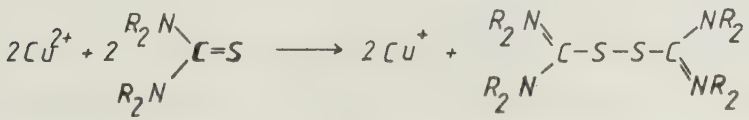
7. Die Umsetzung mit Thioharnstoff

Gießt man eine gesättigte, wässrige Lösung von Kupfer(II)formiat in eine konzentrierte, wässrige Lösung von Thioharnstoff, so erfolgt augenblicklich eine Entfärbung der intensiv blauen Kupfer(II)formiatlösung. Aus einer so hergestellten, völlig klaren, farblosen Lösung wuchsen dann im Laufe mehrerer Wochen kleine, farblose Kristalle in Form von Leisten. Daneben entstand langsam elementarer Schwefel an den Gefäßwänden, der durch seine schwach gelbliche Farbe und sein amorphes Aussehen leicht von den farblosen Kupfersalzkristallen unterschieden werden konnte.

Die beiden festen Komponenten ließen sich sehr einfach durch Auflösen des Schwefels in Kohlendisulfid, CS_2, voneinander trennen. Die farblosen Kristalle waren in diesem Lösungsmittel unlöslich.

Die Entfärbung der tiefblauen Lösung beruhte auf einem Redoxvorgang: Die Cu^{2+}-Ionen wirkten oxidierend auf den Thioharnstoff. Es bildete sich in Gegenwart von überschüssigem Thioharnstoff ein löslicher Cu^{+}-Komplex, der farblos war.

Die Oxidation von Thioharnstoff durch Cu^{2+}-Ionen ist bereits in der Literatur bekannt und mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben (64):



Weiterhin wurde ein in Lösung stabiler Komplex $[Cu(NH_2)_2CS]_3^+$ beschrieben (65). Die Annahme, daß es sich bei meinem Produkt um $Cu[(NH_2)_2CS]_3CHO_2$ handelte, wurde jedoch durch die Analysen nicht bestätigt.

Es wurden jeweils mehrere Analysen angefertigt. Die Werte waren nicht gut reproduziert. Kupfer wurde iodometrisch, Schwefel über Bariumsulfat gravimetrisch (siehe Anhang), Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff durch Mikroverbrennungsanalysen und der Sauerstoffgehalt aus der Differenz zu 100% bestimmt. Die Analysenergebnisse sind zusammen mit den theoretischen Werten für beide oben angeführten Verbindungen in Tabelle 18 aufgeführt.

	Zusammensetzung : $Cu[(NH_2)_2CS]_3CHO_2$ Formelgewicht : 243.69					
Gew.-%	Cu	C	H	N	S	O
theoretisch	18.86	14.26	3.89	24.94	28.55	9.49
gefunden	18.48	10.62	3.79	21.75	30.94	14.42

Tabelle 18 Analysenwerte für den Thioharnstoffkomplex des Cu(I)-formiats

Wie man aus dieser Tabelle erkennt, sind alle gefundenen Analysenwerte bis auf den Schwefel und den aus der Differenz zu 100% bestimmten Sauerstoff niedriger, zum Teil sogar wesentlich, als die theoretischen Werte. Auch die Atomverhältnisse untereinander stimmen nicht mit der Formel überein. Andererseits läßt sich aus den Analysenergebnissen auch keine andere akzeptierbare For-

mel ableiten. Weder im IR-Spektrum noch im UV-Spektrum findet sich ein Hinweis auf eine andere funktionelle Gruppe als die, die in der obigen Formel angegeben sind. Außerdem stimmt die röntgenographische Dichte mit der oben angegebenen Formel recht gut überein. Da die Analysenergebnisse sehr stark streuen (die Differenzen der höchsten zu den niedrigsten Werten betragen im Fall des Kohlenstoffs 8% und im Fall des Stickstoffs 3.3%), nehme ich an, daß es sich in der Tat um den oben angegebenen Thioharnstoffkomplex handelte, der durch elementaren Schwefel verunreinigt war.

Der entstandene Komplex war sehr hydrolyseempfindlich: Im sauren wie im basischen Bereich zersetzte er sich schnell unter Braunfärbung der Lösung und anschließender Ausflockung von Kupfersulfid. Die gleiche Zersetzungsreaktion fand auch beim Erhitzen der wässrigen Lösung statt. Demgegenüber waren die Kristalle dieser Verbindung stabiler. Sie zersetzten sich, ebenfalls unter Bildung von Kupfersulfid, erst bei Temperaturen oberhalb von 100°C.

Die Kristallisation der Verbindung geschah extrem langsam. Gute Kristalle bildeten sich erst im Laufe von Wochen oder gar Monaten. Die einmal gebildeten Kristalle lösten sich in Wasser nur sehr langsam wieder auf.

7.1. Kristallographische Eigenschaften

Die entstandenen Kristalle wurden röntgenographisch charakterisiert. Ihr Habitus ist in Abb. 38 dargestellt. Die begrenzenden Flächen sind (010), (001) und (201). Zur Bestimmung der Symmetrie,

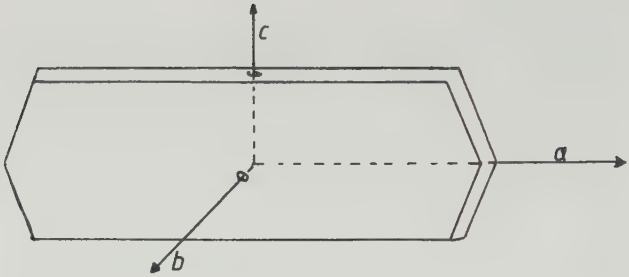


Abb. 38 Der Kristallhabitus des Thioharnstoffkomplexes des Cu(I)-formiats

der Achsen und Winkel wurden Drehkristall-, Weißenberg- und Bürger-Präzessionsaufnahmen angefertigt. Die so erhaltenen Gitterkonstanten wurden später am Automatischen Einkristalldiffraktometer verfeinert. In den Weißenbergaufnahmen des Äquators und höherer Schichtlinien konnten keine Auslöschungsregeln gefunden werden. Deshalb läßt sich die Raumgruppe nicht eindeutig bestimmen. Über die Dichte, die experimentell mit der Schwebemethode mit Bromoform und Hexan ermittelt wurde, konnte die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle berechnet werden. Bei den röntgenographischen Untersuchungen machte sich mitunter störend bemerkbar, daß die Kristalle zu Verzwillingung neigen. Alle ermittelten Kristalldaten sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

Symmetrie	monoklin
Gitterkonstanten	a = 583.32pm
	b = 1367.3pm
	c = 3137.4pm
	$\alpha = \gamma = 90^{\circ}$
	$\beta = 92.41^{\circ}$
Auslöschungsregeln	keine
Elementarzellenvolumen	$V_{EZ} = 2500 \cdot 10^{6} pm^{3}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 8
Dichte	experimentell : $D_{exp} = 1.778 g/cm^{3}$
	röntgenographisch : $D_{x} = 1.7919 g/cm^{3}$

Tabelle 19 Kristalldaten des Thioharnstoffkomplexes des Cu(I)-formiats

D

PHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNGEN AN KRISTALLEN MIT KUPFERFORMIATSCHICHTEN

1. Die antiferroelektrischen Eigenschaften des Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrats

1.1. Literaturübersicht

Im Jahre 1962 entdeckte H. Kiriyama bei Untersuchungen an wasserreichen Kristallen, daß Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat bei 237K ein anomales dielektrisches Verhalten zeigt, das stark anisotrop ist (21). Auf Grund der Struktur dieser Verbindung, die sie acht Jahre zuvor als H. Ibamoto zusammen mit R. Kiriyama und K. Matsuo aufgeklärt hatte (13) und aus den Ergebnissen ihrer NMR-Untersuchungen an Pulverpräparaten und an Einkristallen (66), deutete sie diese Effekte als Phasenübergang im festen Zustand, bei dem die bei tiefen Temperaturen fixierten Wassermoleküle plötzlich beweglich werden. Dieser Phasenübergang wurde dann 1965 von Okada als Umwandlung von einem antiferroelektrischen Zustand in einen paraelektrischen Zustand des Kristalls erkannt (67). Eine genaue Bestimmung der Phasenumwandlungstemperatur ergab $T_N = 235.78 \pm 0.05K = -37.37^{\circ}C$. Unterhalb dieser Temperatur liegt die antiferroelektrische, oberhalb die paraelektrische Phase vor. Im Jahre 1968 veröffentlichten Okada und Sugie dann eine ausführliche Studie über die antiferroelektrische Phase des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats (11). Sie publizierten darin eine praktisch ideale, gesättigte dielektrische Doppelhysteresisschleife dieser Verbindung (Abb. 39). Dazu hatten sie dünne Plättchen (0.3mm dick) aus einem Kristall senkrecht zur ferroelektrisch aktiven b-Achse geschnitten und mit Goldfolien kontaktiert. In einem Sawyer-Tower-Stromkreis legten sie ein 60Hz-Feld jeweils für 0.1 sec (6 Zyklen) puls-

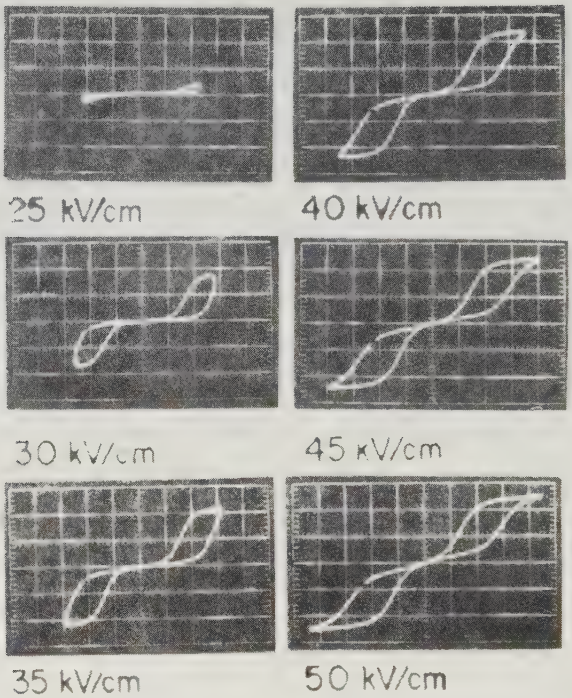


Abb. 39 Doppelhysteresisschleife des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats im elektrischen Feld (11)

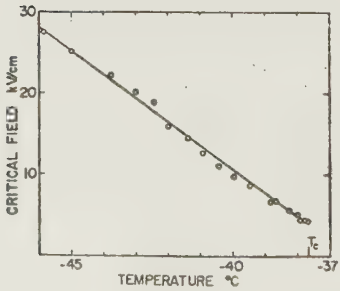


Abb. 40 Kritische Feldstärke im $Cu(CHO_2)_2 \cdot 4H_2O$ (11)

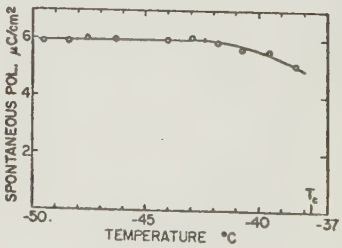


Abb. 41 Spontane Polarisierbarkeit des $Cu(CHO_2)_2 \cdot 4H_2O$ (11)

weise an. Der fünfte Zyklus wurde dann auf das Oszilloskop gebracht und zeigte dort die Hysteresisschleife. Das Pulsen des Wechselstromes war notwendig, weil bei jedem Durchgang der Doppelschleife ein ziemlich hoher Energiebetrag im Kristall in Wärme umgesetzt wurde und den Kristall deutlich aufheizte. Aus diesem Grunde hielten auch nur wenige Kristalle die hohen Feldstärken aus, die angelegt werden mußten, um eine gesättigte Doppelhysteresisschleife zu erzeugen. Die Beobachtung einer Doppelhysteresisschleife war weiterhin dadurch erschwert, daß die antiferroelektrischen Phänomene erst oberhalb eines Schwellenwertes für die elektrische Feldstärke erkennbar werden. Dieses "kritische Feld" hängt im Fall des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats stark von der Temperatur ab (Abb. 40). In unmittelbarer Nähe des Phasenumwandlungspunktes beträgt es etwa 4KV/cm und steigt dann mit fallender Temperatur linear an. Die spontane Polarisierbarkeit hingegen ist nur in der Nähe des Phasenumwandlungspunktes leicht temperaturabhängig. Bereits 4 ^{o}C unterhalb dieser Temperatur nimmt sie dann den konstanten Wert von etwa 6 $\mu C/cm^2$ an (Abb. 41). Der Übergang

antiferroelektrischer Zustand $\rightleftarrows$ ferroelektrischer Zustand

des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats wird als Phasenumwandlung 1. Ordnung angesprochen, da verschiedene Eigenschaften, wie z.B. gewisse Neutronenbeugungsreflexe (68) oder die spontane Polarisierbarkeit bei der Übergangstemperatur diskontinuierlich zu existieren aufhören bzw. auftreten.

Der röntgenographische Nachweis der Phasenumwandlung geschah endgültig, als 1970 Bird und Lomer berichteten, daß unterhalb der Umwandlungstemperatur die Elementarzelle verdoppelt ist,

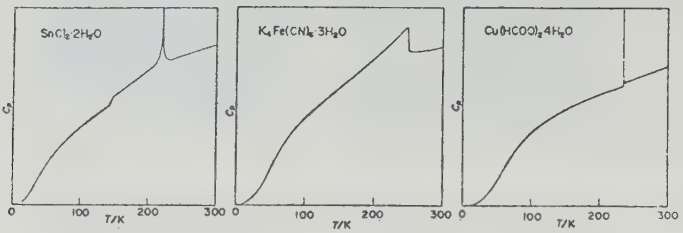


Abb. 42 Wärmekapazität in verschiedenen Verbindungen mit zweidimensionalen Wasserschichten

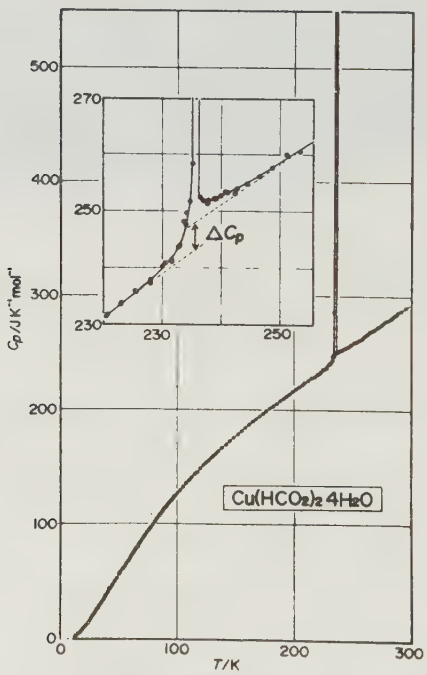


Fig. 1. Heat capacity of $Cu(HCO_2)_2 4H_2O$. The inset is an expanded view around T_c.

Abb. 43 Wärmekapazität des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats an der antiferroelektrisch/paraelektrischen Phasenümwandlung

hervorgerufen durch eine Verdoppelung der c-Achse und daß die Auslöschungsregeln für die Raumgruppe $P2_1/a$ plötzlich verletzt werden. Die einzige erhaltene Auslöschungsregel (0k0: k=2n) läßt als neue Raumgruppe $P2_1$ und P2/m zu. Die röntgenographische Strukturdiskussion wurde auf der Basis $P2_1$ geführt (19), bei Neutronenuntersuchungen hingegen wurde die Raumgruppe $P2_1/m$ vorgezogen (20). In dieser Veröffentlichung wurden die Wasserstoffpositionen in der antiferroelektrischen Phase genau ermittelt. Die Wasserstoffpositionen in der paraelektrischen Phase wurden ebenfalls mit Neutronenbeugung aufgeklärt (18). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kap. B 1. bereits ausführlich beschrieben.

Bei Phasenübergängen, die durch Ordnungs-/Unordnungsprozesse von Wasserstoffatomen in zweidimensionalen Wasserstrukturen hervorgerufen werden, erstreckt sich die Anomalie in der Wärmekapazität gewöhnlich über einen großen Temperaturbereich. Als Beispiele dafür sind die c_p/T-Kurven für das Zinn(II)chlorid-Dihydrat, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (69) und für das gelbe Blutlaugensalz, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ (70) in Abb. 42 wiedergegeben. Die gleiche Kurve für das Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat (Abb. 43) zeigt dagegen eine extrem scharfe Anomalie (22). Dieses Verhalten wurde von Allen mit einem "Modified-ferroelectric-layer-model" ausgezeichnet erklärt (71).

Er definiert hierin einen konfigurativen Grundzustand, in dem alle Dipolketten einer Wasserschicht parallel ausgerichtet sind. Hat sich jedoch eine Dipolkette antiparallel zu allen anderen der Schicht orientiert, so wird dies als konfigurativ

angeregter Zustand bezeichnet. Das Modell basiert nun auf der Annahme, daß im konfigurativen Grundzustand wie auch in konfigurativ angeregten Zuständen die Wasserstoffatome nur Positionen einnehmen, die die Pauling'schen Eisregeln (72) nicht verletzen. Ionische D- und L-Defekte sollen nicht auftreten. Als Konsequenz dieser Annahme sollen Änderungen der Wasserstoffpositionen in der antiferroelektrischen Phase des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats nur als Umordnung auftreten, die jeweils eine gesamte Kette gleichzeitig erfassen, also die gesamte Länge des Kristalls durchlaufen, oder zumindest an Versetzungen oder anderen Kristallfehlern enden. Wegen ihrer außergewöhnlich großen räumlichen Ausdehnung benötigt eine solche kollektive Umordnung eine sehr hohe Aktivierungsenergie, die im antiferroelektrischen Temperaturbereich normalerweise nicht aufgebracht werden kann. Daraus folgerte Allen, daß alle Wasserstoffatome in der antiferroelektrischen Phase, bis hin zur Übergangstemperatur, sich im konfigurativen Grundzustand befinden. Erst bei der Phasenumwandlungstemperatur tritt schlagartig eine Besetzung konfigurativ angeregter Zustände mit hohen Besetzungsdichten ein. Einige Wasserstoffatome können nämlich nun in eine Position gelangen, in der sie keine Wasserstoffbrücke mehr ausbilden können. Dadurch zerfallen die langen, den gesamten Kristall durchlaufenden Dipolketten in kürzere Bruchstücke. Die Aktivierungsenergie zur Umordnung dieser zum Teil sehr kurzen Dipolketten ist wesentlich geringer, so daß sich die Wasserstoffatome insgesamt gesehen statistisch auf die beiden möglichen Brückenbindungspositionen verteilen. Die aus dieser Theorie berechnete Umwandlungsentropie von $\Delta S = 3.66 JK^{-1}mol^{-1}$ stimmt gut mit den experimentell beobachteten Werten in Tabelle 20 überein (22).

	T_c(K)	$\Delta H(Jmol^{-1})$	$\Delta S(JK^{-1}mol^{-1})$	$\Delta C_p(JK^{-1}mol^{-1})$
Tetrahydrat	235.78±0.05	836.0±1.0	3.546±0.005	5.74
Tetradeuterat	245.64±0.05	936.9±0.5	3.814±0.002	7.15

Tabelle 20 Thermodynamische Größen für die antiferroelektrisch/paraelektrische Umwandlung

1.2. Nachweis des antiferroelektrisch/paraelektrischen Phasenübergangs

Die Umwandlung der paraelektrischen Phase in die antiferroelektrische Phase läßt sich durch die Messung einer Vielzahl von physikalischen Eigenschaften nachweisen: Die Änderung der Dielektrizitätskonstanten und des dielektrischen Verlustes (21,73) führten zur Entdeckung der Phasenumwandlung. Bei ^{1}H-NMR-Untersuchungen (66) findet man, daß Resonanzlinien des Wasserstoffs beim Abkühlen aus einem Singulett in ein Triplett aufspalten. Im elektrischen Wechselfeld erzeugt der Kristall im antiferroelektrischen Fall die dielektrische Doppelhysteresisschleife (11), während im paraelektrischen Fall nur eine lineare Beziehung zwischen Feldstärke und Polarisation des Kristalls gefunden wird. Im IR-Spektrum findet man, daß die Pendelmoden (librationalmodes) der Wassermoleküle im Bereich von 900 bis 450cm^{-1} sich deutlich ändern (74). Im noch langwelligeren Teil des Spektrums treten im antiferroelektrischen Kristall Phononen auf, die im paraelektrischen nicht existieren (74). Der Kristall erleidet außerdem eine diskontinuierliche thermische Ausdehnung in Richtung der a- und c-Achse und eine entsprechende Kontraktion in Richtung der b-Achse beim Durchgang durch die Phasenumwandlungstemperatur (Aufheizrichtung). Die Volumenänderung beträgt dabei $\Delta V = +0.15 cm^3/mol$ (75). Hieraus resultiert eine Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur vom hydrostatischen Druck und zwar steigt sie, wenn der Druck erhöht wird (76). Demgegenüber kann man aus der Kinetik der Dehydratisierung keine Hinweise auf die Phasenumwandlung finden (14). Wie bereits erwähnt, erkennt man die paraelektrische Phase noch röntgenographisch an der Einhal-

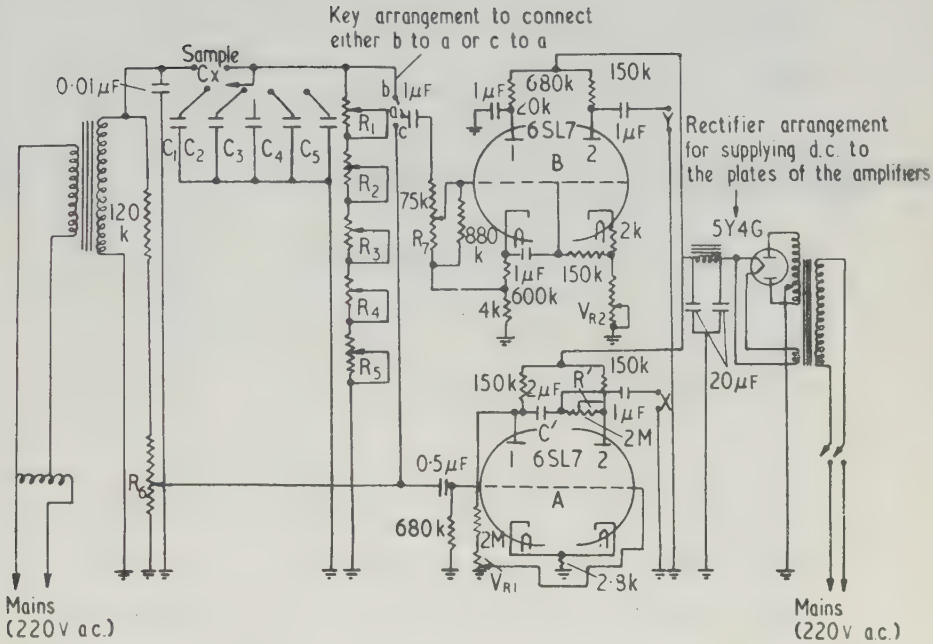
tung der Auslöschungsregel h0l: l = 2n, während in der antiferroelektrischen Phase diese Auslöschung nicht mehr gilt. Ausserdem kann die Phasenumwandlung auch an der Anomalie der spezifischen Wärme (22,77) erkannt werden, da sich die Wärmekapazität sehr stark und scharf an der Umwandlungstemperatur ändert.

2. Untersuchung des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrats auf (anti-)ferroelektrische Eigenschaften

2.1. Untersuchung im elektrischen Feld

Die direkteste Art, (anti-)ferroelektrische Eigenschaften festzustellen, besteht darin, von dem in Frage kommenden Kristall mit einem Sawyer-Tower-Stromkreis ein Polarisations-/Feldstärke-Diagramm darstellen zu lassen. Dazu wird ein orientiert geschliffener Kristall in einem Kondensator einem elektrischen Hochspannungswechselfeld ausgesetzt. Durch den Sawyer-Tower-Stromkreis wird die Polarisation des Kristalls als Funktion der Feldstärke erhalten und auf einem Oszilloskop sichtbar gemacht:

Der Sawyer-Tower-Stromkreis wurde in einer modifizierten Form von Sinha 1965 beschrieben (78). Die Vorteile dieser modifizierten Form gegenüber der ursprünglichen bestehen darin, daß man die endliche Leitfähigkeit des zu untersuchenden Kristalls kompensieren kann und daß außerdem Phasenverschiebungen einiger Teile des Stromkreises abgeglichen werden können. Die von mir nachgebaute Form ist in Abb. 44 wiedergegeben. Die Gleichrichteranordnung für den Verstärkerteil wurde dabei nicht eingebaut.

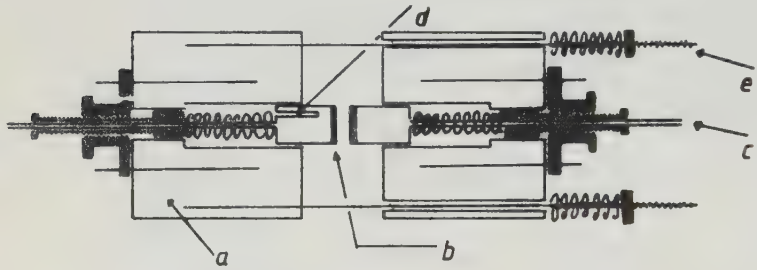


Modified Sawyer–Tower circuit.

$R_1 = 2\ M\Omega$	$C_1 = 8\ \mu F$
$R_2 = 1\ M\Omega$	$C_2 = 4\ \mu F$
$R_3 = 100\ k\Omega$	$C_3 = 1\ \mu F$
$R_4 = 10\ k\Omega$	$C_4 = 0{\cdot}1\ \mu F$
$R_5 = 1\ k\Omega$	$C_5 = 0{\cdot}1\ \mu F$
$R_6 = 10\ k\Omega$	$V_{R1} = 200\ k\Omega$
$R_7 = 75\ k\Omega$	$V_{R2} = 100\ k\Omega$

Abb. 44 Modifizierter Sawyer-Tower-Stromkreis nach Sinha (78)

Die Kondensatormeßzelle war der eigentlich problematische Teil dieser Meßanordnung. In einer längere Zeit in Anspruch nehmenden Entwicklungsarbeit wurde ein Kondensator gefunden, der verläßlich reproduzierbare und auch qualitativ gute Polarisations-/Feldstärke-Diagramme ergab. Er ist in Abb. 45 dargestellt.



a) Teflonkörper
b) vergoldete Kont
c) elektr. Zuleitu
d) Bohrung für Th
moelement
e) 6 Führungen

Abb. 45 Die Kondensatormeßzelle für den Sawyer-Tower-Stromkreis

Um die Untersuchungen auch bei unterschiedlichen Temperaturen durchführen zu können, wurde die elektrische Meßzelle an dem gläsernen Schliffgefäß der Abb. 46 angebracht. Dieses Gefäß konnte entweder auf eine einfache Kühlfalle (a) aufgesetzt werden oder auf ein doppelwandiges Gefäß (b), das von einer heiz- oder kühlbaren Thermostatenflüssigkeit durchströmt werden konnte. Außer den elektrischen Zuleitungen führte ein Thermoelement, das direkt in eine Bohrung einer Elektrode gesteckt werden konnte, in das Gefäß. Weiterhin konnte die Zelle über einen Hahn mit einer Vakuumpumpe evakuiert werden und über einen anderen Hahn mit Inertgas beschickt werden.

Die Funktion der Apparatur wurde an selbstgezüchteten Kristallen von Seignettesalz und Bariumtitanat geprüft: Aus einem Seignettesalz-Einkristall wurden ein 1mm dickes Plättchen so herausge-

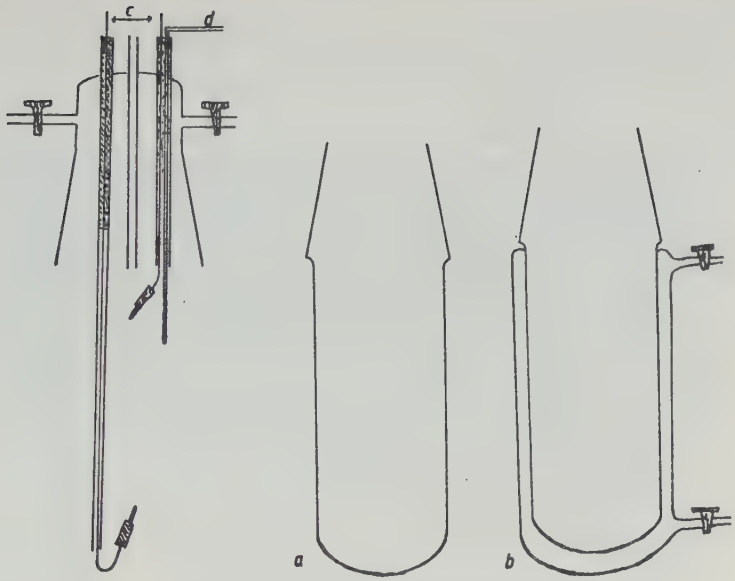


Abb. 46 Schliffgefäß für die Kondensatormeßzelle

a) Kühlfalle
b) doppelwandiges Gefäß zur Thermostatisierung
c) elektrische Zuleitungen
d) Thermoelement

schnitten, daß dessen große Flächen (etwa 1.5 x 1cm) senkrecht zur polaren a-Achse orientiert waren. Dieses Plättchen wurde in die in Abb. 45 dargestellte Kondensatormeßzelle eingespannt und an den Sawyer-Tower-Stromkreis angeschlossen. Nach dem Abgleich erhielt ich bei 0°C auf dem Oszilloskop die in Abb. 47 wiedergegebene Hysteresisschleife. Weiterhin konnte ich Phasenumwandlungen an der höheren und der tieferen Curietemperatur des Seignettesalzes beobachten (-18°C bzw. +24°C).

Auch mit Bariumtitanat wurden gute Hysteresiskurven erhalten. Die elektrische Spannung konnte stufenlos über einen Regeltransformator von 0 bis 1500 Volt variiert werden. In den maximal 1mm

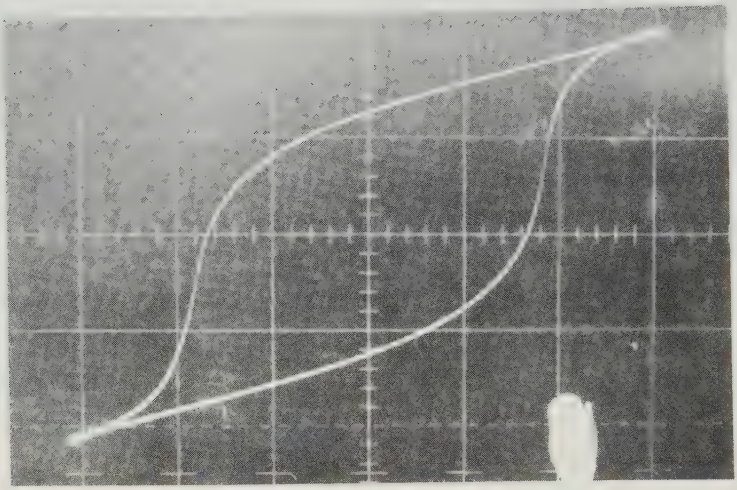


Abb. 47 Hysteresisschleife der ferroelektrischen Phase des Seignettesalzes

dicken Kristallen konnte damit eine Feldstärke von etwa 15KV/cm erzeugt werden, wenn es eine geringe Leitfähigkeit erlaubte. Bei dünneren Kristallplättchen war eine entsprechend höhere Feldstärke möglich.

Die Anlage wurde außerdem über eine elektrische Sicherung gegen Kurzschlüsse abgesichert, die beim Durchbrennen der Kristalle entstanden.

Untersuchungen an Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat wurden mit Kri-

stallen durchgeführt, die auf feuchtem Schleifpapier vorsichtig, senkrecht zur antiferroelektrisch aktiven b-Achse, flachgeschliffen wurden. Da dünne Plättchen wegen der Blattstruktur sehr leicht zerblättern, konnte ich keine Blättchen herstellen, die dünner als 1mm waren. Messungen an diesen Kristallen waren bei Temperaturen über 0°C mit hohen Feldstärken wegen der guten elektrischen Leitfähigkeit nicht möglich. Bei Temperaturen von -80°C erhielt ich auf dem Oszilloskop nur die lineare Beziehung zwischen der Polarisation und der Feldstärke. Beim langsamen Aufheizen blieb diese Gerade auf dem Bildschirm lange stehen. Plötzlich fing sie jedoch an, an den Enden nach oben bzw. unten auszureißen. Ehe dann etwas unternommen werden konnte, war das Kristallblättchen durchgebrannt.

Die Interpretation dieser Befunde ist nicht schwer. Bei tiefen Temperaturen liegt das kritische Feld für die Ausbildung einer Doppelhysteresisschleife sehr hoch (24kV/cm bei -46.3°C). Es muß deshalb auf dem Oszilloskop nur die lineare, dielektrische Beziehung sichtbar sein. Erhöht man die Temperatur, so erniedrigt sich das kritische Feld. Bei -40°C beträgt es nur noch etwa 10kV/cm (siehe Abb. 40). Diese Feldstärke wurde mit meiner Apparatur überschritten. Dadurch begann sich eine Doppelhysteresisschleife auszubilden, die jedoch nicht sofort abgeglichen werden konnte. Durch die Platzwechselvorgänge erhitzte sich der Kristall nun sehr schnell und erreichte bald die antiferroelektrische Néeltemperatur von etwa -37°C. Da bei der Phasenumwandlung eine starke Anomalie im elektrischen Verlust auftritt, wurde der Kristall nun praktisch zusätzlich durch eine Widerstandsheizung erhitzt und brannte durch. Die Länge dieses gesamten Vor-

gangs betrug größenordnungsmäßig etwa eine Sekunde.

Somit konnte ich die antiferroelektrische Phase des Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrats nicht direkt beobachten, die Phasenumwandlung konnte hingegen indirekt erkannt werden.

Die Untersuchung von Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrat zeigte solche Effekte nicht. Es wurden wie beim Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat Plättchen verwendet, die entweder senkrecht zur b-Achse oder senkrecht zur c-Achse auf eine Dicke von etwa 1mm herunter geschliffen waren.

Sie zeigten bei -180°C ebenfalls eine lineare, dielektrische Beziehung. Beim Aufheizen blieb diese Beziehung bis zu etwa +40°C erhalten. Oberhalb 0°C mußte die angelegte Feldstärke umso mehr verringert werden, je höher die Temperatur stieg, da die Leitfähigkeit der Kristalle dadurch stark zunahm.

Eine Phasenumwandlung wie im Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat findet also im Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrat nicht statt.

2.2. Röntgenographische Prüfung einer Phasenumwandlung

Die antiferroelektrisch/paraelektrische Phasenumwandlung des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats läßt sich röntgenographisch nachweisen, da in der antiferroelektrischen Phase andere Auslöschungsregeln vorliegen als in der paraelektrischen Phase. Weiterhin bildet sich eine Überstruktur unter Verdoppelung der c-Achse aus (19).

Das Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrat kristallisiert in der gleichen Raumgruppe, $P2_1/c$, wie das Tetrahydrat. Diese Raumgruppe ist durch ein Inversionszentrum gekennzeichnet. Ferroelektrische Eigenschaften sind aber an eine polare Achse und damit an die Abwesenheit eines Inversionszentrums in der Symmetrie der Elementarzelle gebunden. Damit ist die bei Raumtemperatur vorliegende Phase des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrats mit Sicherheit nicht ferroelektrisch. Antiferroelektrische Eigenschaften lassen sich jedoch nicht so rigoros ausschließen.

Um festzustellen, ob beim Abkühlen eines Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrat-Kristalls eine Phasenumwandlung auftritt, wurden eine Tieftemperatur-Drehkristall- und mehrere Tieftemperatur-Weißenbergaufnahmen von dieser Verbindung angefertigt. Dazu wurde der auf einem Goniometerkopf justierte Kristall von einem Gasstrom gekühlt, der aus siedendem, flüssigen Stickstoff erzeugt wurde. Direkt vor dem Kristall war ein Thermoelement angebracht, um die Temperatur während der Röntgenaufnahmen zu kontrollieren. Es wurde eine Temperatur erreicht, die zwischen -95°C und -105°C periodisch schwankte. Die Aufnahmen wurden mit Cu-K_α-Strahlung (30kV/18mA) unter Verwendung eines Nickelfilters gemacht. Die Belichtungszeiten betrugen 8 bis 12 Stunden. Am Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat, das auf die gleiche Art gekühlt war, wiesen Bird und Lomer (19) die Phasenumwandlung mit einer Belichtungszeit von 4 Stunden nach (ebenfalls Cu-K_α, 40kV/20mA).

In den ersten Aufnahmen wurde der Kristall um die a-Achse gedreht. Die Drehkristallaufnahme zeigte keinerlei Veränderung gegenüber der bei Raumtemperatur angefertigten Aufnahme. Die

a-Achse war somit nicht verdoppelt. Auch im Weißenberg-Äquator zeigten sich keine Veränderungen, insbesonders konnten auch hier keine Achsverdoppelungen festgestellt werden. Die Aufnahme wurde mit einer 12-stündigen Belichtungszeit wiederholt, aber das Resultat blieb das gleiche.

In einer weiteren Weißenberg-Äquator-Aufnahme um die c-Achse konnten ebenfalls keine Veränderungen beobachtet werden. Die Intensitätsverteilungen blieben in allen Aufnahmen für das unbewaffnete Auge gegenüber denen in den Raumtemperaturaufnahmen unverändert.

Als Resultat dieser Untersuchung kann festgestellt werden, daß auch röntgenographisch keine Phasenumwandlung im Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrat zwischen Raumtemperatur und -95°C beobachtet werden konnte.

2.3. Kalorimetrische Prüfung auf eine Phasenumwandlung

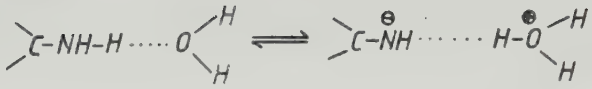
Um die Beobachtung abzusichern, daß im untersuchten Temperaturbereich das Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrat keine ähnliche Phasenumwandlung wie das Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat erleidet, wurde die Abkühlungskurve eines Kristalls dieser Verbindung mit der in Kap. D 3.2.1. beschriebenen Apparatur aufgenommen. Dabei wurde der Kristall von Raumtemperatur auf -65°C abgekühlt. Die Abkühlungskurve verläuft im gesamten Temperaturbereich monoton fallend. Die ebenfalls aufgezeichnete 1. Ableitung dieser Kurve nach der Temperatur verläuft ebenfalls im gesamten Bereich monoton fallend. Sie weist keinen Knick auf. Eine Abkühlungskurve des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats enthält

dagegen einen deutlichen Haltepunkt (siehe Abb. 60) und die erste Ableitung ein Minimum und ein Maximum an der Phasenumwandlungstemperatur.

Dieses ist eine nochmalige Bestätigung, daß im Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrat keine Phasenumwandlung im Bereich von -65°C bis zur Raumtemperatur auftritt.

2.4. Diskussion des Ergebnisses

Wie aus dem in Kap. C 6.3.6. beschriebenen Strukturmodell des Wasser-Harnstoff-Verbandes hervorgeht, liegt im Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrat ein unendlich großes Wasserstoffbrückensystem vor. Es treten in diesem Verband prinzipiell drei Arten von Wasserstoffbrücken auf: Es bestehen solche Bindungen a) zwischen einer Aminogruppe und einem Wassermolekül b) zwischen einem Wassermolekül und einer Carbonylgruppe und c) zwischen einer Aminogruppe und der Carbonylgruppe eines anderen Harnstoffmoleküls. Alle diese Wasserstoffbrücken sind nicht symmetrisch. Durch Tautomerie entstehen in allen Fällen energetisch angeregte Strukturen. Die entstehenden Ladungen können im Fall des Harnstoffmoleküls über das π-System delokalisiert werden. Insbesonders kann im Fall c) ein Ladungsausgleich erreicht werden. Man erkennt in Abb. 48 , daß im Fall der Wasserstoffbrücken, an denen ein Wassermolekül beteiligt ist, durch einen Positionswechsel des Protons immer Ladungen entstehen müssen, die am Sauerstoffatom des Wassermoleküls nicht delokalisiert werden können. Da tautomere Grenzstrukturen, die zu einer Ladungstrennung führen, energetisch sehr ungünstig sind, kann man annehmen, daß sowohl der Fall a) allein



a)

b)

c)

Grundzustand angeregter Zustand

Abb. 48 Tautomere Grenzstrukturen im Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrat

als auch der Fall b) allein eine unbedeutende Rolle spielen sollten.

Durch Kombination der Fälle a) und b) können jedoch tautomere Grenzstrukturen erhalten werden, in denen eine Ladungstrennung nicht mehr vorliegt. Das führt jedoch dazu, daß keine isolierten Wasserstoffbrücken mehr vorhanden sind, sondern daß eine Kette entsteht, in der sich Wasser- und Harnstoffmoleküle abwechseln und die den gesamten Kristall in Richtung der b-Achse durchläuft. Ganz analog führt ein Ladungsausgleich in Abb. 48c zu Ketten, die nur aus Harnstoffmolekülen bestehen:

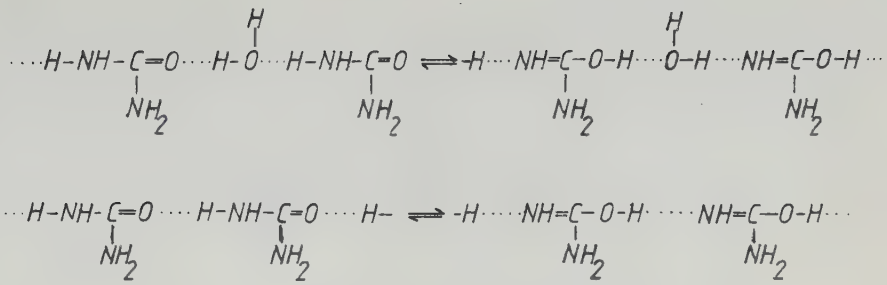


Abb. 49 Mögliche, tautomere Kettenstrukturen im Kupfer(II)-formiat-Diharnstoff-Dihydrat

Beiden Fällen ist gemeinsam, daß die hier erhaltenen,tautomeren Kettenstrukturen energetisch nicht entartet sind. Der Harnstoff liegt auf der linken Seite der Gleichungen in seiner Ketoform vor, während er auf der rechten Seite in der Enolform vorliegt. Da die Enolform nicht zusätzlich stabilisiert wird, ist sie energetisch ungünstiger. Hieraus resultiert eine Ordnung der Protonen in den Wasserstoffbrücken in dem Sinne, daß eine ganze Kette jeweils nur in der Ketoform vorliegt.

Um die Diskussion zu vereinfachen, wird im folgenden nur eine reine Harnstoffkette betrachtet. Der Sachverhalt in der Wasser-Harnstoffkette ist völlig analog. Zeichnet man die Zuordnung eines Protons zu seinem nächsten Nachbaratom in der Wasserstoffbrücke mit einem Pfeil in die Kette ein, so weisen alle Pfeile einer Kette in die gleiche Richtung (parallel zur b-Achse). Da die Pfeilrichtung in der Kette im Prinzip umkehrbar ist (Enolform), könnte man eine Kette als eindimensionales ferroelektrisches System betrachten. Da der Kristall jedoch ein Inversionszentrum enthält, wird jede Elementarzelle von einer zweiten Harnstoffkette durchlaufen, in der die Pfeile genau in die ent-

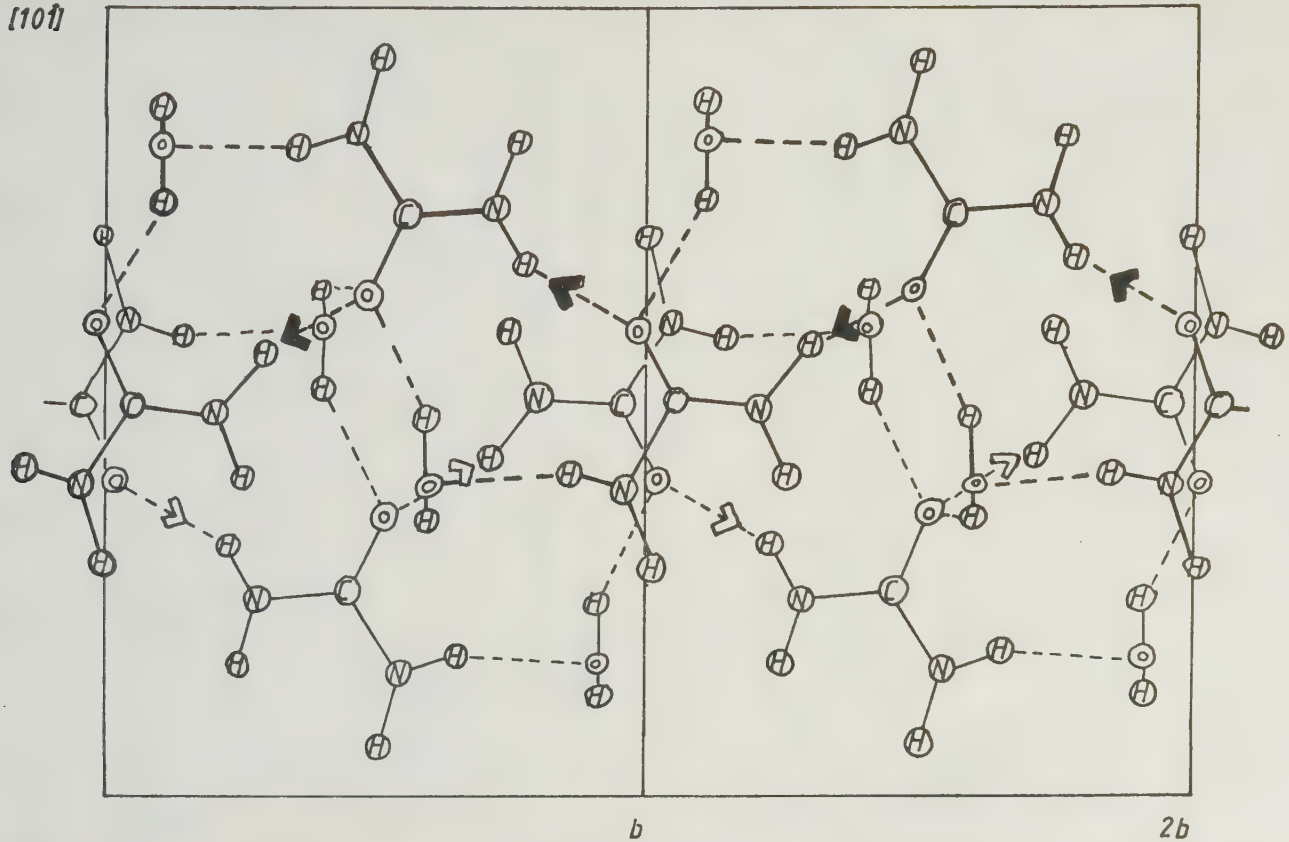


Abb. 50 Ordnung der Wasserstoffbrücken in den Harnstoffketten des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrats

Starke Linien stellen Bindungen zwischen Atomen oberhalb der Ebene [10$\bar{1}$] -b, schwache Linien solche unterhalb dieser Ebene.

gegengesetzte Richtung weisen (Abb. 50). Man könnte das Kupfer(II)-formiat-Diharnstoff-Dihydrat daher als zweidimensionales antiferroelektrisches System betrachten, das aus eindimensionalen ferroelektrischen Ketten aufgebaut ist. Der Begriff (anti-)ferroelektrisch ist jedoch für dieses System nicht angebracht. Ein ferroelektrisches System hat mindestens zwei entartete Grundzustände, wie an den tautomeren Grenzstrukturen im Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat deutlich wird.

Abb. 51 Tautomere Grenzstrukturen im Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat

Im Fall des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrat liegen jedoch keine entarteten Grundzustände vor, sondern nur ein energetisch günstiger Grundzustand und ein energetisch ungünstiger angeregter Zustand.

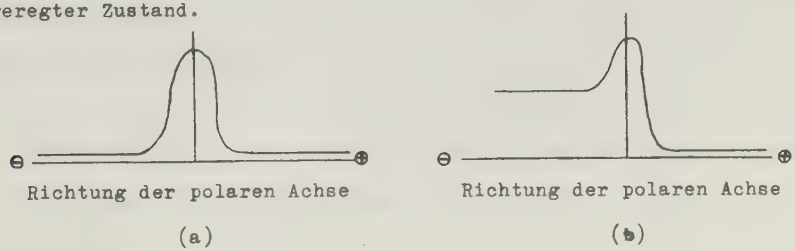


Abb. 52 Energieprofile für einen ferroelektrischen (a) Kristall und für Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrat (b)

Das nicht (anti-)ferroelektrische Verhalten des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrats kann also, trotz seiner großen Ähnlichkeit zum Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat, befriedigend erklärt werden.

3. Modifizierung der Kupferformiatschichten im Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat durch Einbau von Fremdionen

Die Antiferroelektrizität des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats wird durch den geordneten Zustand der Wasserstoffbrücken in den Wasserschichten des Kristalls hervorgerufen. Eine starke Wechselwirkung zwischen einer Wasserschicht und einer benachbarten Kupferformiatschicht wird durch koordinative Bindung eines Wassermoleküls an ein Kupferion bewirkt. Es ist nun interessant zu prüfen, ob sich die Ordnungs-/Unordnungs-Prozesse in der Wasserschicht, die den Phasenübergang vom antiferroelektrischen in den paraelektrischen Zustand bewirken, beeinflussen lassen, wenn ein Teil der Kupferionen durch andere Metallionen diadoch ersetzt wird.

Daß sich fremde Ionen in das Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat-Gitter einbauen lassen, wird am einfachsten dadurch demonstriert, daß man Mischkristalle mit Formiaten stark gefärbter Ionen herstellt. Diese Mischkristalle haben dann einen deutlich anderen Farbton als reines Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat. So zeigen Mischkristalle mit Kobalt statt des hellen, wässrigen Blautons ein kräftiges Blau, Mischkristalle mit Chrom(III)-Ionen dagegen erscheinen grün. Diese Mischkristalle haben aber die gleiche Kristalltracht und sind ebenso verwitterungsempfindlich, wie das Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat selbst.

3.1. Bestimmung der Größenordnung des diadochen Ersatzes

Um festzustellen, in welcher Größenordnung der diadoche Ersatz

des Kupferions durch andere Metallionen möglich ist, wurde versucht, Mischkristalle mit den Formiaten folgender Metallionen herzustellen:

a) Diamagnetische Ionen mit gleicher Oxidationszahl und ähnlicher Größe (Ionenradien nach Shannon und Prewitt (79)) wie das Cu^{2+}-Ion (r = 73pm):

Zn^{2+}(r = 75pm), Mg^{2+}(r = 72pm)

b) Diamagnetische Ionen, deren Radien deutlich größer sind als die vom Cu^{2+}-Ion:

Cd^{2+}(r = 95pm), Ca^{2+}(r = 100pm), Pb^{2+}(r = 118pm), Ba^{2+}(r = 136pm)

c) Ionen mit nur teilweise gefüllter d-Schale (Cu^{2+}: d^9):

Mn^{2+}(d^5, r_{hs}= 82pm, r_{ls}= 67pm), Co^{2+}(d^7, r_{hs}= 74pm, r_{ls}= 65pm), Ni^{2+}(d^8, r = 70pm) (hs: high spin, ls: low spin)

d) Ionen mit unterschiedlichen Oxidationsstufen:

Cr^{3+}(d^3, r = 62pm), Tl^{+}(s^2d^{10}, r = 150pm)

Die Darstellung dieser Mischkristalle erfolgte, indem zu einer heißen, gesättigten Lösung des Kupferformiats in Wasser eine heiße und ebenfalls gesättigte Lösung des anderen Metallformiats in Wasser gegeben wurde. Um die Einbaurate zu variieren, wurden jeweils drei Mischungen angesetzt und zwar wurden zu jeweils 100ml Kupferformiatlösung 1ml, 3ml und 9ml der Metallformiatlösung zugesetzt. Aus den erkalteten Lösungen kristallisierten dann im Laufe einiger Tage in der Regel gut gewachsene Formiatkristalle aus, in denen die Kupferionen zu einem gewissen Teil durch die zugegebenen Metallionen ersetzt sein sollten. Die Kristalle wurden abfiltriert und noch im feuchten Zustand in luftdicht verschlossenen Präparategläschen aufbewahrt. Schieden sich keine Kristalle aus, so wurde die Lösung

in einem Exsikkator über Kaliumhydroxidplätzchen langsam (ohne Vakuum!) eingedunstet. Meistens entstanden dann im Laufe einiger Tage Kristalle, die wegen der großen Übersättigung im Moment der Kristallkeimbildung gewöhnlich sehr verwachsen waren. Ein basisches Trockenmittel wurde verwendet, um eine Anreicherung der Ameisensäure in der schwach sauren Mutterlösung zu verhindern. Wenn nämlich eine kritische Konzentration an freier Ameisensäure überschritten wird, kann die Verbindung $Cu(HCO_2)_2 \cdot 4HCO_2H$ auskristallisieren (61).

Von den erhaltenen Kristallen wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt, um zu prüfen, ob noch die Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat-Phase vorlag. Weiterhin wurde untersucht, ob sich die Gitterkonstanten durch den Einbau der Fremdionen verändert hatten. Um die Genauigkeit dieser Untersuchung zu erhöhen und um außerdem die Anregung von Eigenstrahlung zu unterdrücken, wurden die Aufnahmen mit Kobaltstrahlung statt mit Kupferstrahlung gemacht. Im untersuchten Konzentrationsbereich hatte sich stets die Tetrahydratphase ausgebildet. In Tabelle 21 sind für einige Proben die d-Werte mit d >200pm mit den zugehörigen (hkl)-Indices zusammengestellt. Es wurden vor allem solche Proben ausgewählt, bei denen die später durchgeführten Analysen einen besonders hohen Fremdioneneinbau ergaben. Darüber hinaus wurden auch solche Proben mit aufgenommen, bei denen die Chancen für einen Einbau besonders großer bzw. besonders kleiner Ionen günstig gewesen wären. In keinem Fall ließ sich eindeutig eine Änderung der Gitterkonstanten feststellen. Daher mußte grundsätzlich in Frage gestellt werden, ob nennenswerte Mengen der Fremdionen eingebaut worden waren. Farbeffekte, wie sie beob-

d-Werte (pm)

für Mischkristalle $Cu_{1-x}M_x(CHO_2)_2 \cdot 4H_2O$

hkl	M= x=0.0000	Cr^{3+} 0.0149	Ni^{2+} 0.0524	Co^{2+} 0.0459	Mn^{2+} 0.0092	Cd^{2+} 0.0158	Tl^{+} 0.0001
001	618	618	616	618	618	618	620
110	570	570	569	570	570	569	569
011	487		487	487	486	487	487
200	394.6	393.9	393.9		393.9	392.4	394.6
120	362.1	360.3	362.1	362.1	360.9	361.5	362.1
002	309.0	309.0	308.6	309.4	309.0	309.0	309.0
012	289.8	288.7		289.8			289.5
220	286.0	284.9	286.0	286.0	285.6	287.5	
030	273.0		273.0	274.0	272.7	273.7	273.0
130	256.9	256.9	256.6	256.9	257.8	258.4	257.5
310	251.6	251.6	251.0	251.9	251.9	251.6	251.3
022	246.0	246.0	245.4	246.6	246.0	246.0	246.0
320	221.0	221.0	221.0	221.4	221.2	221.0	221.0
040	203.1	203.1	202.4	203.0	203.1	203.1	203.1

Tabelle 21

achtet wurden, hätte unter Umständen auch durch extrem niedrige Konzentrationen oder Oberflächeneffekte hervorgerufen werden können. Aus diesem Grunde wurden mittels Atomabsorptionsanalyse die Verhältnisse Kupferion zu Fremdion bestimmt. Dazu wurde jeweils ein einzelner Kristall eingewogen, in sehr verdünnter Ameisensäure gelöst und die Lösung so verdünnt, daß die Konzentrationen an Kupfer und Fremdmetall optimal für die Atomabsorptionsanalyse waren. Der Gehalt an Fremdionen wurde als Molenbruch x berechnet, so daß er in die Formel $Cu_{1-x}M_x(CHO_2)_2 \cdot 4H_2O$ direkt eingesetzt werden kann. Die ermittelten Fremdionenkonzentrationen sind in Tabelle 22 zusammengefaßt.

Eingebautes Fremdion M^{n+}	x Bei Kristallisation aus einer Lösung aus 100ml ges. Kupferformiatlösung und y ml ges. Metallformiatlsg. y = 1ml	3ml	9ml
Zn^{2+}	0.0043	0.0089	0.0266
Mg^{2+}	0.0042	0.0085	0.0232
Cd^{2+}	0.0018	0.0054	0.0158
Ca^{2+}	0.0030	0.0030	0.0025
Mn^{2+}	0.0009	0.0030	0.0092
Co^{2+}	0.0136	0.0368	0.0459
Ni^{2+}	0.0028	0.0176	0.0524
Cr^{3+}	0.0020	0.0057	0.0149
Tl^{+}	0.0001	0.0001	0.0001

Tabelle 22 Fremdionengehalt x in den Mischkristallen $Cu_{1-x}M_x(CHO_2)_2 \cdot 4H_2O$ bei verschiedenen Ausgangsverhältnissen Cu : M

Aus der Tabelle wird ersichtlich, daß der Einbau der Fremdionen proportional zu ihrer Konzentration in der Mutterlösung verläuft. Ein Vergleich der absoluten Werte für unterschiedliche Fremdionen ist allerdings problematisch, weil die Lösungen der einzelnen Metallformiate in sehr unterschiedlichen Konzentrationen vorlagen.

Viele Metallionen lassen sich gut in das Kupferformiatgitter einbauen. Die höchsten Einbauwerte wurden mit Nickel und Kobalt erzielt. Dabei wurden 5.2% bzw. 4.6% des Kupfers ersetzt. Zink und Magnesium ließen sich noch zu 2.7% und 2.3% einbauen. Noch geringer wurden die Einbauraten für Cadmium (1.6%) und Chrom (1.5%). Weniger als 1% wurden von Mangan (0.9%) und Calcium (0.3%) eingebaut. Im Fall des Bleis, Bariums und des Thalliums war ein Einbau analytisch nicht mehr mit Sicherheit nachzuweisen.

Vergleicht man die maximal erzielten Einbauwerte mit den Ionenradien, so zeigt sich, daß Werte über 2% erreicht wurden, wenn sich der Ionenradius des Fremdions um nicht mehr als ± 3pm von dem des Kupferions unterschied. Dabei ist allerdings für Kobalt der Radius der high spin-Konfiguration genommen. Dieses ist auch sinnvoll, da Co^{2+} erst in starken oktaedrischen Ligandenfeldern die low spin-Konfiguration annimmt. Bei den wesentlich kleineren Cr^{3+}-Ionen, die allerdings auch eine höhere Ladung besitzen, wurde nurmehr ein Einbau von maximal 1.5% erreicht. Von Mn^{2+}, dessen Radius um 9pm größer als der des Cu^{2+} ist, ließen sich nur etwa 0.9% einbauen. Bei einer späteren Kristallisation aus einer Lösung, die wesentlich reicher an Mangan(II)formiat war, wurde jedoch das

Kupferion zu 5.4% diadoch ersetzt. Vom wesentlich größeren Cd^{2+} (Δr = 22pm) wurden nur noch 1.6% eingebaut. Das noch größere Ca^{2+} (Δr = 27pm) vermochte jedoch nur noch zu etwa 0.3% die Kupferionen zu ersetzen. Der Einbau der sehr großen Ionen Pb^{2+}, Ba^{2+} und Tl^{+} war entweder um Größenordnungen geringer oder fand überhaupt nicht mehr statt.

Der Zusammenhang zwischen analytisch gefundenem Fremdioneneinbau und Ionenradius läßt verstehen, warum keine signifikante Veränderungen in den Gitterkonstanten gefunden wurden. Daß sich die Gitterkonstanten auch bei merklichen Einbau von kleineren Fremdionen nicht ändert, wird auch aus der Betrachtung der Struktur klar: Die Kupferformiatschichten bestehen aus 16-gliedrigen Ringen, die allseitig kondensiert sind.

Sowohl die Kupfer- als auch die Fremdionen befinden sich stets an einer Verknüpfungsstelle von vier 16-gliedrigen Ringen. Dadurch können sie als Zentrum eines 32-gliedrigen Ringes betrachtet werden (Abb. 53). Eine statistische Betrachtung ergibt nun, daß durch den Einbau eines Fremdions in 10 solcher 32-gliedriger Ringsysteme ein Fremdionengehalt von etwa 1Mol% erreicht wird.

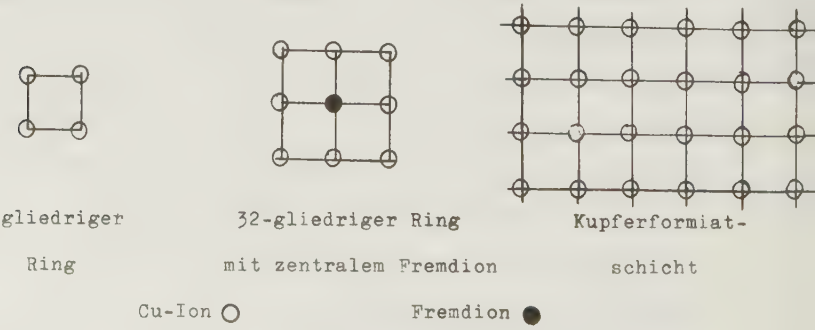


Abb. 53 Schematische Darstellung der Kupferformiatschicht mit 16-gliedrigen Ringen als Baueinheit

Es muß daher erwartet werden, daß bei statistischem Einbau der Fremdionen voneinander isolierte Punktfehler vorliegen. Die vier beteiligten 16-gliedrigen Ringe werden sicherlich in der Nähe der Verknüpfungsstelle verzerrt. Im Fall größerer Ionen wird die Welligkeit dieser Ringe vermutlich verstärkt, während sie im Fall kleinerer Ionen vermutlich abgeschwächt wird. Der den Punktdefekt umgebende 32-gliedrige Ring wird aber vermutlich nicht mehr gedehnt oder gestaucht werden.

Aus den bisher diskutierten Messwerten läßt sich der quantitative Zusammenhang zwischen Einbau- und Gleichgewichtskonzentrationen der Mutterlauge nicht entnehmen, da nur relative Konzentrationsverhältnisse vorgegeben waren. In einer weiteren Versuchsreihe wurde deshalb der Fremdioneneinbau in Abhängigkeit von der Fremdionenkonzentration in der Mutterlösung quantitativ studiert. Hierzu wurden Mg^{2+}-, Ca^{2+}-, Co^{2+}- und Cr^{3+}-Ionen verwendet. Die analytischen Ergebnisse sind in Tabelle 23 aufgeführt und in Abb. 54 graphisch dargestellt.

Auch hier bestätigt sich wieder, daß Kobalt am leichtesten und Calcium am schwersten eingebaut wird. Die Werte für Chrom und Magnesium liegen dazwischen. Die Meßwerte für den Einbau von Chrom und Calcium ergeben allerdings keine Geraden, die durch den Nullpunkt gehen. Offensichtlich können hier sehr kleine Mengen sehr gut eingebaut werden, während der Einbau größerer Mengen dann relativ schwierig verläuft.

Ermittelt man aus Abb. 54 die mittlere Steigung der Geraden

Gehalt am Fremdion M in der Mutterlauge, x(L), und im Kristall, x(X)								
M = Co^{2+}		Cr^{3+}		Mg^{2+}		Ca^{2+}		
x(L)	x(X)	x(L)	x(X)	x(L)	x(X)	x(L)	x(X)	
0.027	0.010	0.022	0.010	0.213	0.016	0.217	0.003	(7°C)
0.034	0.010	0.042	0.012	0.253	0.021	0.272	0.002	"
0.041	0.018	0.062	0.013	0.289	0.024	0.435	0.003	"
0.048	0.013	0.080	0.017	0.354	0.028	0.543	0.003	"
0.054	0.026	0.097	0.019	0.379	0.033			
0.080	0.035	0.147	0.026			0.200	0.002	(RT)
						0.301	0.001	"
						0.501	0.003	"
						0.217	0.004	(30°C)
						0.271	0.003	"
						0.434	0.004	"

Tabelle 23 Fremdioneneinbau des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats in Abhängigkeit von der Fremdionenkonzentration der Lösung. (Im Fall des Calciums wurde bei unterschiedlichen Temperaturen kristallisiert.)

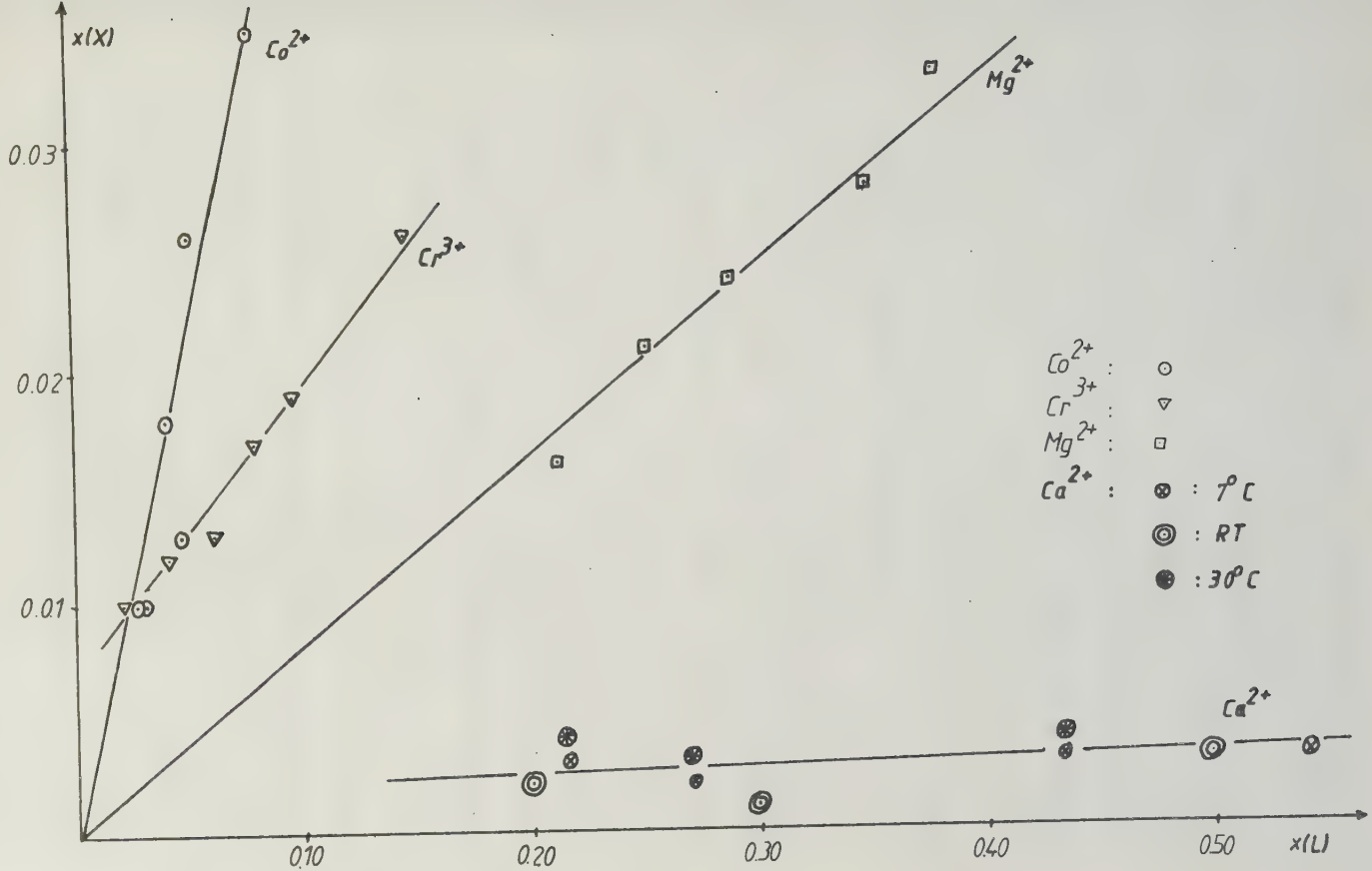


Abb. 54 Abhängigkeit des Fremdionengehalts eines Kristalls vom Fremdionengehalt der Mutterlauge

$\bar{\chi} = \frac{dN(X)}{dN(L)}$ (N(X): Fremdionengehalt des Kristalls; N(L): Fremdionengehalt der Lösung), so findet man im untersuchten Konzentrationsbereich für Kobalt $\bar{\chi} = 0.43$, für Chrom $\bar{\chi} = 0.13$ und für Magnesium $\bar{\chi} = 0.08$. Im Fall des Calciums liegt keine eindeutige Steigung mehr vor. Offensichtlich treten in diesem Konzentrationsbereich der Mutterlösung bereits Sättigungserscheinungen für den Fremdioneneinbau auf.

Man muß die Konzentration in den Mutterlösungen sehr stark erhöhen, um noch einen nennenswerten Zuwachs der eingebauten Ionen zu erzwingen. Die könnte im Fall des Chroms mit der anderen Ionenwertigkeit zusammenhängen, weil dadurch auch ladungsmäßig die Schichtstruktur gestört wird und im Fall des Calciums mit dem wesentlich größeren Ionenradius. Bei der Beurteilung der Meßwerte muß man allerdings auch die analytische Genauigkeit berücksichtigen. Es konnte nicht in allen Fällen im optimalen Konzentrationsbereich für die Atomabsorptionsanalysen gearbeitet werden. Deshalb sind gelegentlich die optimalen Fehlergrenzen von $\pm$ 2% wesentlich überschritten. Weiterhin konnten die Kristalle nach dem Abfiltrieren nicht gewaschen werden. Durch Abpressen mit Filtrierpapier konnte ein feiner, noch anhaftender Film der Mutterlauge nicht restlos entfernt werden; die Mutterlauge hatte aber stets eine höhere Fremdionenkonzentration als der Kristall. Bei den Versuchen zum Einbau von Chrom kann eine weitere Komplikation durch Solvatationsisomerie in den verschiedenen konzentrierten Lösungen dazu kommen. Bei der Beurteilung der Meßwerte muß weiterhin berücksichtigt werden, daß die Kristallisation nicht in allen Fällen bei exakt der gleichen Temperatur erfolgt ist. Der Einbau der Fremdionen ist aber sicher

eine temperaturabhängige Größe, denn der Fremdioneneinbau bedeutet auch eine Erhöhung der Entropie des Festkörpers. Das Entropieglied wird umso bedeutender, je höher die Temperatur ist. Dem entspricht eine gezielte Beobachtung im Zusammenhang mit dem Einbau von Calcium. Hier wurden Kristallisationen bei 30°C, bei Raumtemperatur und bei 7°C durchgeführt. Die Fremdionengehalte der erhaltenen Kristalle sind in Abb. 54 mit unterschiedlichen Symbolen für die verschiedenen Temperaturen eingezeichnet. Alle Werte scheinen im Sättigungsbereich des Calciumeinbaus zu liegen. Man erkennt, daß bei 30°C mehr Calciumionen eingebaut werden als bei niedrigeren Temperaturen.

3.2. Die Phasenumwandlung in den Kristallen $Cu_{1-x}M_x(CHO_2)_2 \cdot 4H_2O$

3.2.1. Untersuchungsmethode

Die Phasenumwandlung im Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat (Umwandlungsenthalpie: 836Jmol^{-1}) liefert in der Abkühlungskurve einen Haltepunkt, wenn man langsam genug abkühlt. Dieses Verhalten wurde im folgenden ausgenutzt, um die Phasenumwandlungstemperaturen der Mischkristalle zu bestimmen.

Als Temperaturfühler wurde ein Thermistor, das ist ein sehr stark temperaturabhängiger elektrischer Widerstand, verwendet. Thermistoren gibt es in sehr kleinen Dimensionen und mit hoher Empfindlichkeit für beliebige Temperaturen zwischen -100° und +150°C. Für meine Messungen erschien der Thermistor Typ YSI 44003, der Firma Yellow Springs, Lieferant Sasco, Putzbrunn, der optimale zu sein. Sein Verwendungsbereich erstreckt sich

über die Temperaturskala von -85°C bis +150°C. Seine größte Empfindlichkeit ist im Temperaturintervall von -30° bis 80°C. Zur Temperaturmessung wurde der Thermistor als variabler Widerstand in eine Wheatstone'sche Brücke eingebaut. Die anderen Widerstände waren alle Festwiderstände und waren so ausgelegt, daß die Brücke bei etwa -40°C abgeglichen ist. Der Schaltplan der Meßvorrichtung ist in Abb. 55 dargestellt.

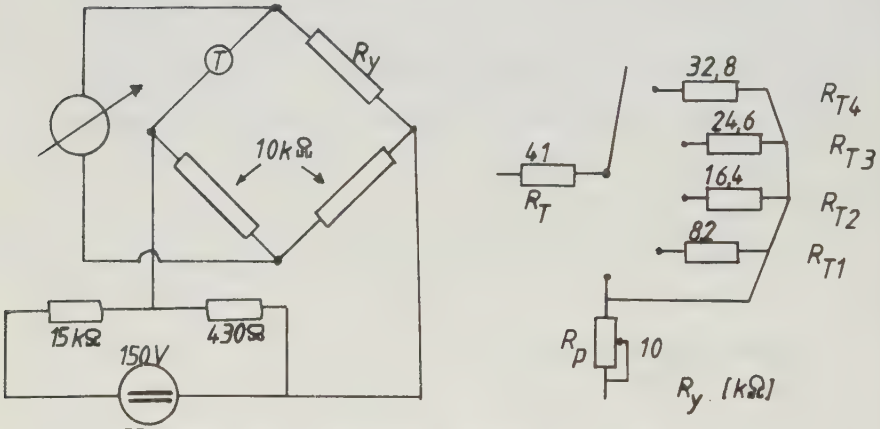


Abb. 55 Schaltbild der Meßvorrichtung

Um auch in anderen Temperaturbereichen messen zu können, konnten zum Widerstand R_T weitere Widerstände R_{Tn} (n = 1, 2, 3, 4) hinzugeschaltet werden. Durch das Potentiometer R_p konnte weiterhin die Temperatur, bei der die Brücke abgeglichen war, über einen großen Bereich kontinuierlich und linear variiert werden. Anstelle des Nullpunktanzeigers wurde ein Kompensationsschreiber verwendet. Als Stromquelle diente das Hochkonstant-Netzgerät (Typ HK 430, Firma Steinlein, Düsseldorf), das 150 Volt Gleichstrom lieferte.

3.2.2. Eichung der Thermistorschaltung

Mit der in Abb. 55 dargestellten Meßvorrichtung wurden nun verschiedene Eichkurven aufgenommen. Die Abhängigkeit des vom Schreiber angezeigten Potentials von der Temperatur wird für die Meßbereiche R_T(I), R_{T1}(II), R_{T2}(III), R_{T3}(IV) und R_{T4}(V) in Abb. 56 wiedergegeben. In Abb. 57 wird die Schreibereinstellung in Abhängigkeit von der Temperatur im Meßbereich R_{T3}(IV) bei der Potentiometereinstellung 10.0 und im Empfindlichkeitsbereich 0.5V des Kompensationsschreibers dargestellt. Dieses ist die Einstellung, mit der alle Messungen der Phasen-

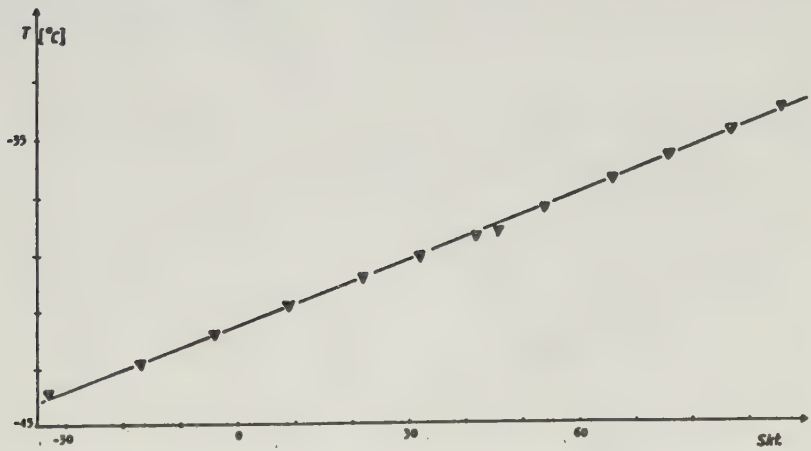


Abb. 57 Eichkurve: Schreiberstellung (Skt) in Abhängigkeit von der Temperatur im verwendeten Meßbereich

umwandlungstemperaturen durchgeführt wurden. Die Abb. 57 diente daher als Temperatureichkurve für die zukünftigen Messungen.

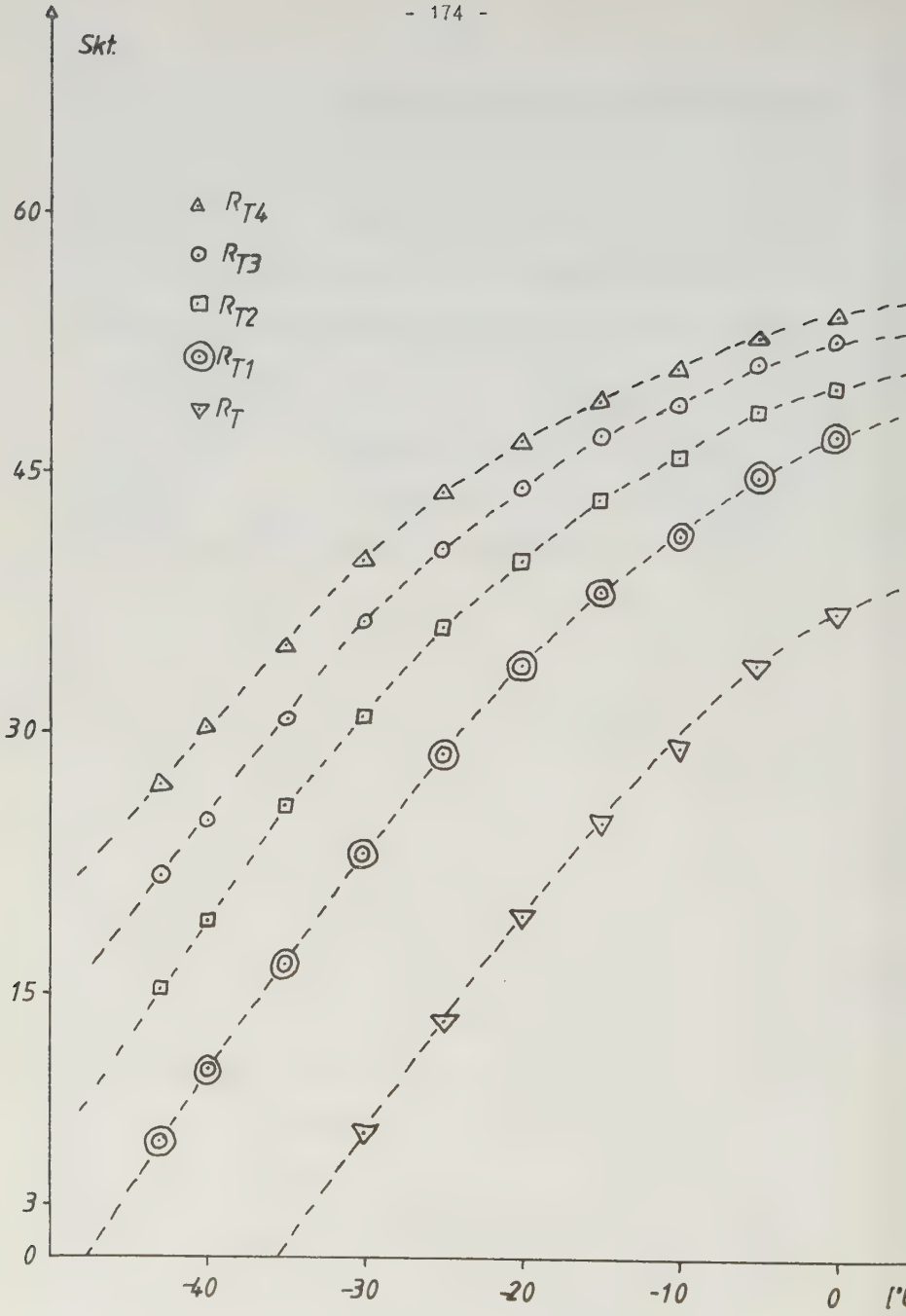


Abb. 56 Schreiberstellung in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Widerstand Ry

3.2.3. Konstruktion einer Meßzelle

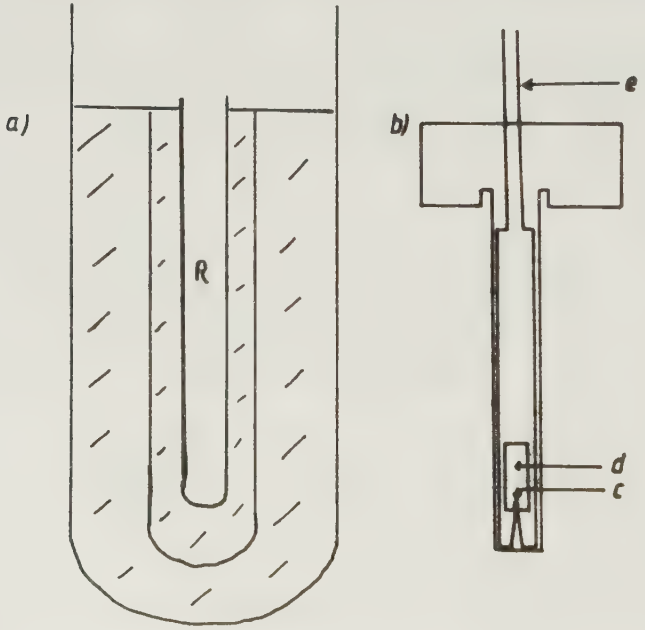
Die einfachste Art, eine Abkühlungskurve von einer Substanz aufzunehmen, bestand darin, die mehr oder weniger fein pulverisierte Substanz mit einer inerten Flüssigkeit, aufzuschlämmen. Als inerte Flüssigkeit eignete sich Kohlendisulfid, CS_2 (Schmp. -112°C)und Hexan (Schmp. -95°C). Der Thermistor wurde dann in die mit einem Magnetrührer gerührte Aufschlämmung gesteckt und die Abkühlkurve vom Schreiber registriert. Auf diese Art wurde jedoch niemals ein perfekter Haltepunkt in der Abkühlungskurve erhalten. Deshalb wurde eine Meßvorrichtung entwickelt, bei der die Abkühlkurve eines einzelnen Einkristalls aufgenommen werden konnte.

Da der Thermistor sehr klein dimensioniert war ($d < 2mm$), die Kristalle aber häufig Kantenlängen von über 3mm hatten, war es naheliegend, in einen Kristall ein Loch von der Größe des Thermistors zu bohren und diesen dort einzusenken. Die Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat-Kristalle sind jedoch sehr spröde, und wegen ihrer hervorragenden Spaltbarkeit zerblättern sie beim Anbohren sehr leicht. Um diese Schwierigkeiten zu beheben und um gleichzeitig ein Verwittern, das spontan in der trockenen Laborluft einsetzt, zu verhindern, wurden alle Kristalle in Gießharz eingebettet. Die eingebetteten Kristalle ließen sich wesentlich besser handhaben, insbesonders bereitete die Fixierung sehr kleiner Kristalle beim Anbohren keine Schwierigkeiten mehr. Das letzte Problem, daß nämlich beim Polymerisieren des auf Styrolbasis hergestellten Gießharzes die Kupferformiat-Kristalle über ihren Zersetzungspunkt (44.5°C) erhitzt werden, ließ sich da-

durch umgehen, daß als Gießform ein Bett aus feinstem Eisenpulver verwendet wurde, das die entstehende Reaktionswärme problemlos ableitete.

Da die Abkühlkurve den Haltepunkt umso besser anzeigt, je geringer der Wärmeverlust des Systems pro Zeiteinheit nach außen ist, wurde der Temperaturmeßkopf in eine sorgfältig mit Styropor isolierte Anordnung eingebaut. Diese in Abb. 58 gezeichnete Meßzelle wurde dann in einen Kryostaten gesetzt und mit einem Kältebad aus Methanol gekühlt.

Die eigentliche Kristall- und Thermistorhalterung war im zentralen Reagenzglas (R) untergebracht. Dadurch war das System



a) Mantel
b) Einsatz im zentralen Reagenzglas R
c) Thermistor
d) ausgeschnittenes Fenster
e) elektr. Zuleitungen

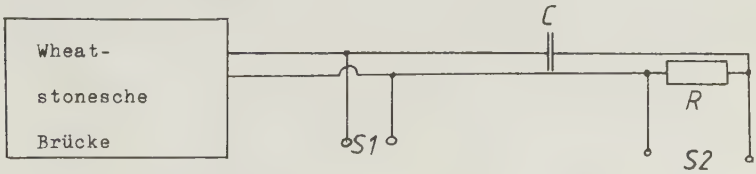
Material: Styro

Abb. 58 Meßzelle zur Aufnahme von Abkühlungskurven

mechanisch stabilisiert. Außerdem konnten die Kristalle für verschiedene Messungen leicht gewechselt werden, indem dieses Reagenzglas aus dem Styropormantel herausgezogen wurde. Dieses Reagenzglas war nach oben noch einmal durch einen sehr langen, gut eingepaßten Styroporpfropfen verschlossen. Im unteren Teil war in diesen Pfropfen eine große Öffnung eingearbeitet, in die von unten der Thermistor ragte. Der Thermistor war mechanisch sehr fest eingebaut. Von oben wurde dann der angebohrte Kristall über den Thermistor gestülpt. Um ihn fest auf dem Thermistor zu fixieren, wurde in den Rest der Öffnung noch ein weicher Keil aus Styropor gedrückt.

Versuche, den thermischen Kontakt zwischen dem Kristall und dem Thermistor durch Silberpulver zu verbessern, führten lediglich zu Komplikationen und verbesserten die Qualität der Abkühlkurven nicht mehr.

Um den Haltepunkt noch deutlicher erkennen zu können, wurde durch eine einfache Schaltung die Abkühlungskurve nach der Temperatur differenziert. Um beide Kurven schreiben zu lassen, wurde ein 2-Kanal-Kompensationsschreiber verwendet. Der Anschluß der Meßzelle und die Schaltung zum Differenzieren der Abkühlungskurve sind in Abb. 59 dargestellt.



S1: direkte Abkühlungskurve R = 33kΩ

S2: differenzierte Abkühlungskurve C = 1000μF

Abb. 59 Schaltung zum Differenzieren der Abkühlungskurve

Eine typische Abkühlungskurve für das Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat ist in Abb. 60 wiedergegeben. Aus verschiedenen Messungen wurde als Haltepunkt des reinen Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats der Wert 32.25 Skalenteile unter den eingestellten, apparativen Bedingungen ermittelt. Aus der Eichkurve (Abb. 57) wurde eine mittlere Steigung von 0.077K/Skalenteil ermittelt. Als Grundlage für alle Umrechnungen der angezeigten Skalenteile in Temperaturwerte dienten somit folgende Beziehungen:

Bezugswert: 32.25 Skt ≙ 235.78K

Steigung : 1 Skt ≙ 0.077K

3.2.4. Die Abhängigkeit der antiferroelektrisch/paraelektrischen Phasenumwandlungstemperatur von der Fremdionenkonzentration

Besonderer Wert wurde darauf gelegt, die Verschiebung der Umwandlungstemperatur relativ zur Umwandlungstemperatur des fremdionenfreien Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats möglichst genau zu erfassen. Aus diesem Grund wurden die Abkühlungskurven mehrerer, reiner Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat-Kristalle aufgenommen. Die Haltepunkte, die die Phasenumwandlung anzeigten, wurden untersucht auf ihre Abhängigkeit a) von der Menge der freien Ameisensäure in der Mutterlauge, aus der die Kristalle gewachsen waren, b) von der Kristallgröße und c) von der Abkühlungsgeschwindigkeit, das heißt, von der Temperatur des Methanolbades, das als Kältereservoir diente. Ein Einfluß der Menge freier Ameisensäure war nicht zu erkennen. Die Kristallgröße hingegen beeinflußte geringfügig die Qualität des Haltepunktes: Bei sehr grossen Kristallen waren mehr oder weniger deutlich Stufen erkenn-

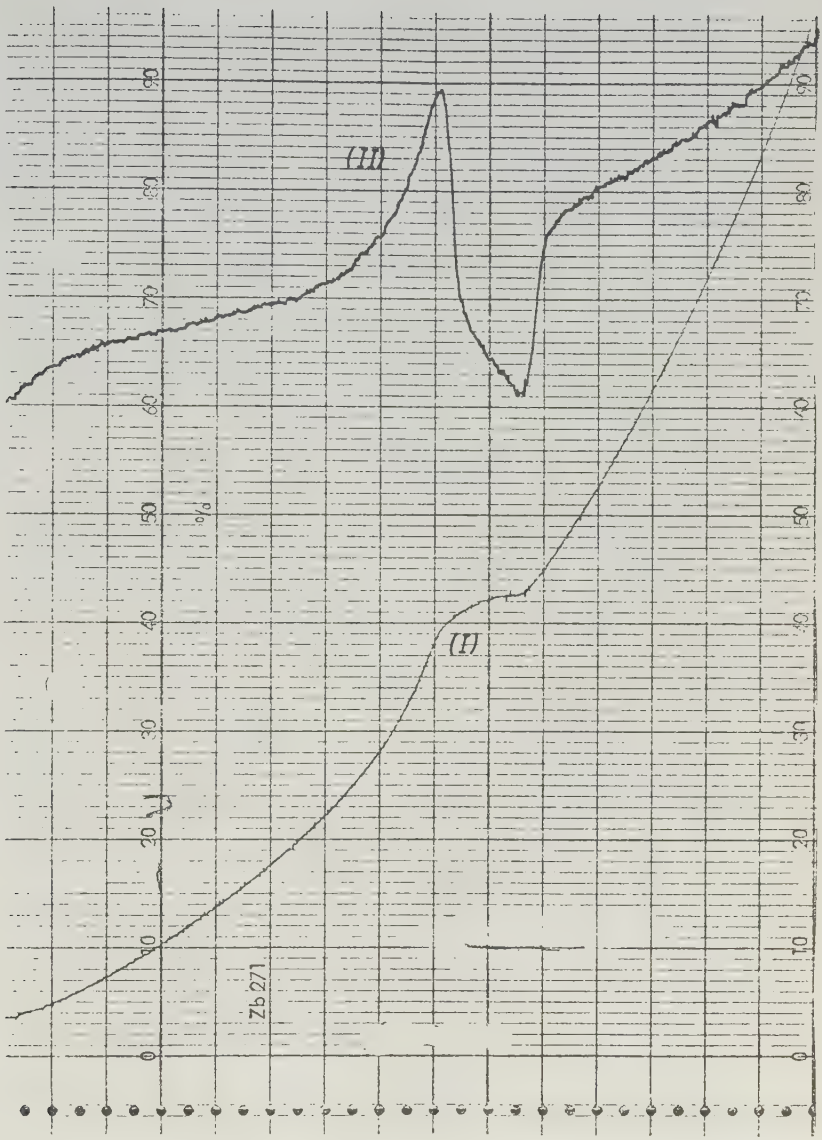


Abb. 60 Abkühlungskurve des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats (I) und ihre differenzierte Form (II)

bar. Die oberste Stufe lag bei der gleichen Temperatur, bei der auch die Umwandlung in den kleineren Kristallen erfolgte. Die Abhängigkeit des Meßwertes von der Badtemperatur war deutlich. Er erschien umso tiefer, je tiefer die Badtemperatur eingestellt war. Um die Ergenisse reproduzierbar zu machen, wurden alle Messungen bei der gleichen Badtemperatur durchgeführt, die bei -46°C lag. Hierbei betrug die Abkühlungsgeschwindigkeit am Meßfühler im kritischen Temperaturbereich etwa 0.2° - 0.4°C pro Minute. Damit ließen sich die Haltepunkte sehr gut reproduzieren.

3.2.5. Ergebnisse und Diskussion

Die Meßergebnisse sind zusammen mit der Art der Fremdionen M und ihrem Gehalt x in Tabelle 24 aufgeführt. In Abb. 61 ist die Verschiebung der Umwandlungstemperatur gegen die jeweilige Fremdionenkonzentration x aufgetragen. In allen Fällen tritt ein systematischer Gang auf. Allerdings zeigen sich charakteristische Unterschiede: Mit $M^{n+} = Cr^{3+}$, Co^{2+} und Ni^{2+} erfolgt eine Verschiebung zu höheren Temperaturen, mit $M^{n+} = Mn^{2+}$, Mg^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} und Ca^{2+} eine zu niedrigeren Temperaturen. Die Ionen, die zu einer Erhöhung der Umwandlungstemperatur führen, haben alle eine nur teilweise gefüllte, nicht kugelsymmetrische Valenzschale (Cr^{3+}: d^3, Co^{2+}: d^7, Ni^{2+}: d^8), ähnlich wie das Cu^{2+}-Ion selbst (d^9). Eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur bedeutet eine Stabilisierung der geordneten, antiferroelektrischen Phase. Diese Stabilisierung könnte durch die oktaedrische Kristallfeldstabilisierungsenergie der Übergangsmetallionen erfolgen.

Im Fall der Ionen, die zu einer Absenkung der Umwandlungstemperatur führen, ist die äußerste Elektronenschale kugelsymmetrisch (Mg^{2+}, Ca^{2+}: s^2p^6; Zn^{2+}, Cd^{2+}: d^{10}; Mn^{2+}: d^5). Eine oktaedrische Kristallfeldstabilisierungsenergie wie im Cu^{2+}-Ion tritt hier nicht auf. Das Gitter wird vielmehr destabilisiert. Durch die Fremdionen wird hier offensichtlich die geordnete, antiferroelektrische Phase gestört.

Da sich die Meßwerte in Abb. 61 in erster Näherung durch eine Gerade,darstellen lassen, ist es nützlich, die mittleren Steigungen dieser Geraden $S(M) = d(T)/dx(M)$ anzugeben. Sie umfassen einen weiten Bereich von etwa $+500^{\circ}$ für Chrom bis etwa -100° für Calcium. Der Wert für Thallium, der jedoch äußerst unsicher ist, würde gar noch negativer als -1000° sein.

Die größte Stabilisierung geht also vom Chrom aus ($S(Cr) = +500^{\circ}$). Dieses Ion trägt eine höhere Ladung als das Kupferion und ist außerdem noch deutlich kleiner. Es sollte daher einen starken Einfluß auf das koordinative Wassermolekül ausüben. Wegen der höheren Ladung entstehen durch den Einbau von Cr^{3+}-Ionen geladene Metallformiatschichten. Diese Ladungen werden vermutlich durch den Einbau von Anionen in die Wasserschicht kompensiert. Als Anionen bieten sich $OH^{\ominus}$ und $CHO_2^{\ominus}$ an. Der Einfluß der unterschiedlichen Ladung auf die Struktur der Wasserschicht scheint also erheblich zu sein. Weiterhin hat das Cr^{3+}-Ion von allen verwendeten Fremdionen die bei weitem stärkste oktaedrische Kristallfeldstabilisierungsenergie (80) von 350J/mol. Die mittleren Steigungen der Geraden in Abb. 61 sind für Ni^{2+} und

Verschiebung der Umwandlungstemperatur von $Cu_{1-x}M_x(CHO_2)_2\ 4H_2O$ durch Fremdionen und in Abhängigkeit von ihrem Gehalt

untersuchte Verbindung		Verschiebung der Umwandlungstemperatur		
M=	x	Skt.	Skt.	T(K)
Cd^{2+}	0.0018	31.5	-0.75	-0.06
	0.0054	28.0	-4.25	-0.33
	0.0158	23.0	-9.25	-0.71
Zn^{2+}	0.0043	31	-1.25	-0.10
	0.0088	30	-2.25	-0.17
	0.0273	22	-10.25	-0.79
Ni^{2+}	0.0028	34.5	+2.25	+0.17
	0.0179	42.0	+9.75	+0.75
	0.0553	59.0	+26.75	+2.06
Mn^{2+}	0.0009	31.0	-1.25	-0.10
	0.0030	28.5	-3.75	-0.29
	0.0095	25.0	-7.25	-0.56
	0.0310	16.25	-16.00	-1.23
	0.0544	0	-32.25	-2.48
Co^{2+}	0.0136	37	+4.75	+0.37
	0.0368	60	+27.75	+2.14
	0.0459	57	+24.75	+1.91
Cr^{3+}	0.0020	48	+15.75	+1.21
	0.0058	71	+38.75	+2.98
	0.0151	94	+61.75	+4.76

Tabelle 24

Tabelle 24 Fortsetzung

M=	x	Skt.	Skt.	T(K)
Mg^{2+}	0.0159	28.5	-3.75	-0.29
	0.0211	26.0	-6.25	-0.48
	0.0245	25.8	-6.45	-0.50
	0.0284	21.0	-11.25	-0.87
	0.0345	22.5	-9.75	-0.75
	0.0042	30.5	-1.75	-0.14
	0.0238	22.0	-10.25	-0.80
Ca^{2+}	0.0030	28.2	-4.05	-0.31
	0.0022	27.7	-4.55	-0.35
	0.0030	30.0	-2.25	-0.17
	0.0025	29.0	-3.25	-0.25
Tl^{+}	0.0001 ?	28	-4.25	-0.33
	0.0001 ?	28	-4.25	-0.33
	0.0001 ?	28	-4.25	-0.33
	0.0001 ?	28	-4.25	-0.33
Pb^{2+}		32	-0.25	-0.02
		32.2	-0.05	±0.00
		31	-1.25	-0.10
Ba^{2+}		28	-4.25	-0.33

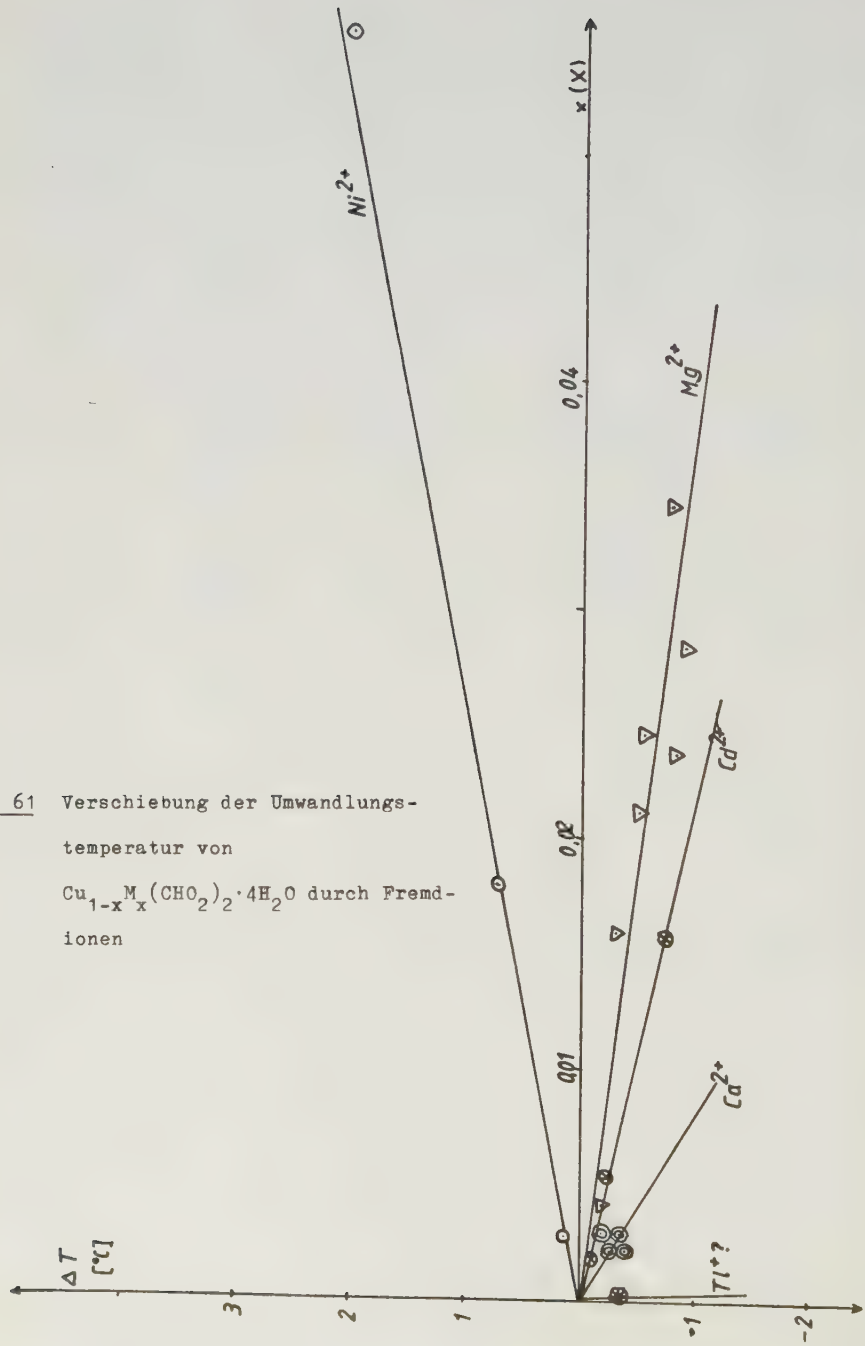
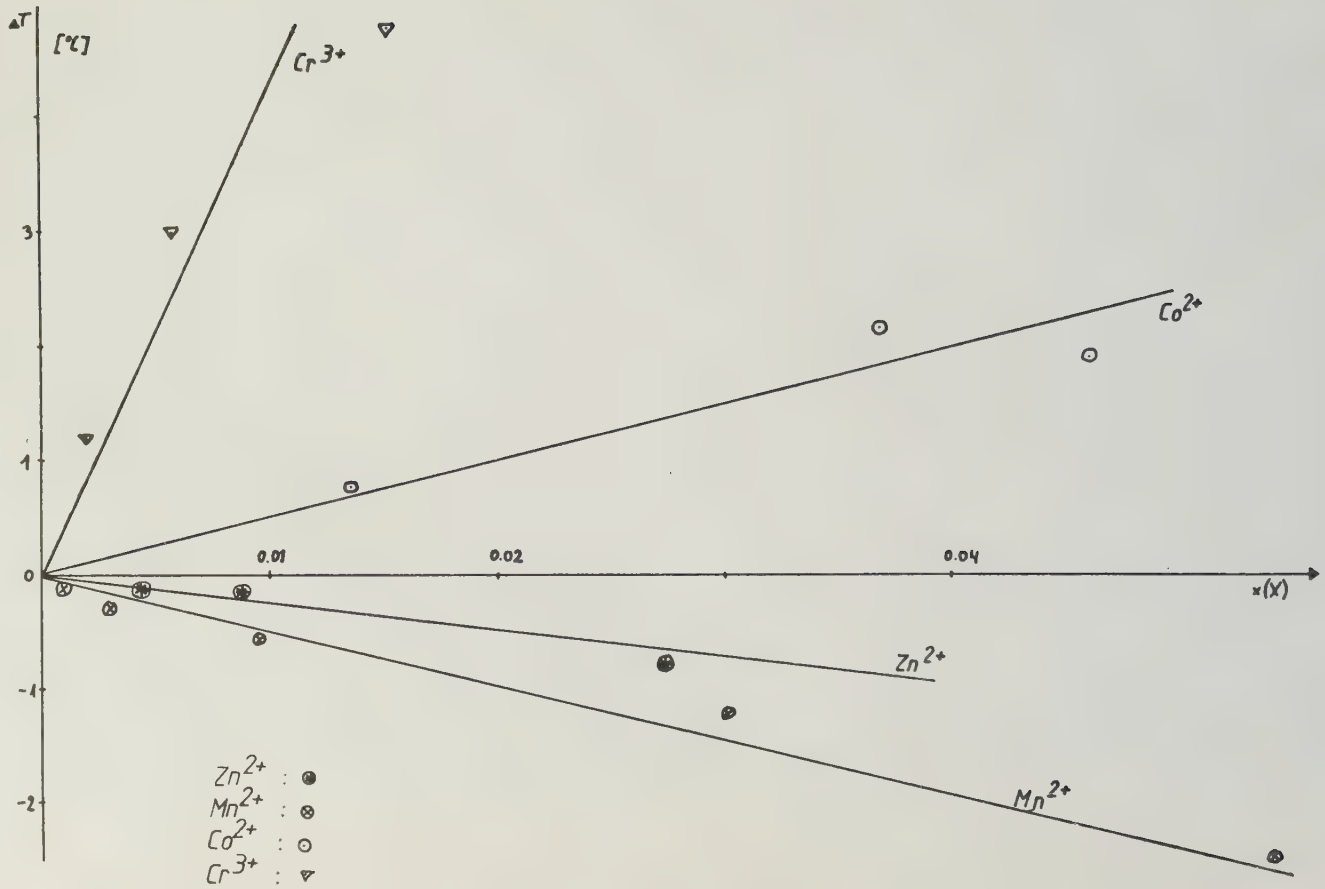


Abb. 61 Verschiebung der Umwandlungstemperatur von $Cu_{1-x}M_x(CHO_2)_2 \cdot 4H_2O$ durch Fremdionen


ΔT
[°C]
3
1
0
-1
-2
0.01
0.02
0.04
x(X)
Cr3+
Co2+
Zn2+
Mn2+
Zn2+ :
Mn2+ :
Co2+ :
Cr3+ :

Co^{2+} etwa die gleichen und betragen annähernd $+50^{o}$. Die jeweiligen oktaedrischen Kristallfeldstabilisierungsenergieen betragen 140J/mol für Ni^{2+} und 100J/mol für Co^{2+}. Obwohl diese Werte noch eine beträchtliche absolute Stabilisierung erwarten lassen, sollte die relative Stabilisierung im Vergleich zum Kupferion nicht mehr so eindeutig sein: Die oktaedrische Kristallfeldstabilisierungsenergie des Cu^{2+}-Ions beträgt nämlich 105J/mol. Demnach sollten Nickelionen noch stabilisierend wirken, während Kobaltionen geringfügig destabilisieren sollten. Dies wird aber nicht beobachtet. Vielmehr wirken weiterhin beide Ionen annähernd gleich stabilisierend. Alle weiteren Ionen haben keine oktaedrische Kristallfeldstabilisierungsenergie. Ihr Einbau führt zur Destabilisierung. Ionen mit etwa gleicher Größe wie das Kupferion (Mg^{2+}, Zn^{2+}) weisen auch eine ähnliche Steigung auf: $S(Mg) = -26^{o}$, $S(Zn) = -25^{o}$. Je größer nun die eingebauten Fremdionen werden, desto größer wird die Destabilisierung der geordneten Phase: $S(Mn) = -45^{o}$, ($\Delta r = 9pm$); $S(Cd) = -50^{o}$, ($\Delta r = 22pm$); $S(Ca) = -100^{o}$, ($\Delta r = +27$). Im Fall vom Thallium $S(Tl) < -1000^{o}$ fällt einmal die etwa doppelte Größe im Vergleich zum Kupferion ins Gewicht, der Einfluß der geänderten Ladung könnte jedoch wesentlich wichtiger sein. Auch hier müßten nun geladene Formiatschichten auftreten, allerdings mit negativer Ladung. In der Wasserschicht müßten diese Ladungen durch Kationen (vermutlich H_3O^{+}) ausgeglichen werden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß eine starke oktaedrische Kristallfeldstabilisierungsenergie des Fremdions zur Stabilisierung der antiferroelektrischen Phase des Kupfer(II)formiat-Tetrahydrats und damit zur Anhebung der Phasenumwandlungstem-

peratur führt. Fehlt diese Stabilisierungsenergie, dann erfolgt eine Absenkung dieser Temperatur mit zunehmendem Einbau des Fremdions. Ein starker Größenunterschied des Fremdions zum Kupferion führt ebenfalls zur Absenkung der Umwandlungstemperatur. Die größte Beeinflussung scheint aber durch anderswertige Ionen hervorgerufen zu werden. Dies erscheint auch sinnvoll, da hiervon die Struktur der Wasserschicht selbst betroffen wird.

E

ANHANG

1. Analysen

Von den hergestellten und näher untersuchten Verbindungen wurden stets Analysen angefertigt. Die Verbindungen enthielten in der Regel Kupfer, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und gelegentlich Stickstoff oder Schwefel. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden in Mikroverbrennungsanalysen im Hause bestimmt. Kupfer wurde iodometrisch in Anlehnung an eine Arbeitsvorschrift in Vogel (81), Seite 359 durchgeführt:
Etwa 200mg des Kupferformiat-Derivates wurden genau eingewogen, in etwa 5ml konzentrierter Salpetersäure gelöst und zum Sieden erhitzt. Nachdem vorsichtig eine Mischung aus 5ml konzentrierter Salzsäure und 5ml 1:1 verdünnter Schwefelsäure zugegeben waren, wurde langsam eingedampft, bis sich weiße Nebel bildeten. Nach dem Erkalten wurde auf etwa 100ml verdünnt und dann noch einmal erhitzt. Zur siedenden Lösung wurden 0.5g Harnstoff gegeben. In der erkalteten Lösung wurde die freie Säure mit Soda weitgehend neutralisiert bis etwa ein pH von 3-4 eingestellt war. Nun wurden 2g Kaliumiodid zugegeben. Die Titration erfolgte mit eingestellter 0.1n Natriumthiosulfatlösung. Gegen Ende der Titration wurden 2ml aufgekochter Stärkelösung zugegeben. Alle Titrationen wurden zweimal ausgeführt.

$$1\text{ml } 0.1\text{n } Na_2S_2O_3 \mathrel{\hat{=}} 6.354\text{mg Cu}$$

Schwefel wurde gravimetrisch als Sulfat bestimmt, ebenfalls in Anlehnung an eine Arbeitsvorschrift in Vogel (81), Seite 466:
Da der Schwefel in allen Fällen zum Sulfat oxidiert werden mußte, wurde ein Aufschluß mit Natriumperoxid durchgeführt. Dazu wurden etwa 0.5g der genau eingewogenen Substanz in einem Nickel-

tiegel mit 1g wasserfreier Soda und 1g Natriumperoxid fein verrieben und mit weiteren 4g Natriumperoxid überschichtet. Der Tiegel wurde sehr langsam bis auf Rotglut erhitzt. Nachdem der Inhalt geschmolzen war, wurde er noch etwa 15 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurde der Schmelzkuchen in etwa 300ml kochendem Wasser gelöst. Anschließend wurde mit konzentrierter Salzsäure gegen Methylrot als Indikator angesäuert, auf 600ml verdünnt und zum Sieden erhitzt. Das schwarze Nickeloxid ging dabei vollständig in Lösung. In der Siedehitze wurde mit 5%iger Bariumchloridlösung im geringen Überschuß das Sulfat gefällt. Der Niederschlag wurde unter der Mutterlauge über Nacht im Ofen bis 80°C aufbewahrt. Am nächsten Tag wurde nach dem Erkalten der Niederschlag mit einer A-1 Porzellanfritte abfiltriert und die Lösung auf Vollständigkeit der Fällung geprüft. Der Niederschlag wurde mit wenig heißem Wasser gewaschen, dann zunächst bei 110°C, später bei 800°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und ausgewogen.

$$1\text{mg } BaSO_4 \mathrel{\hat{=}} 0.13738\text{mg S}$$

Im Fall des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes führte der Aufschluß stets zu Verpuffungen, so daß nicht unter analytischen Bedingungen gearbeitet werden konnte. Deshalb wurde hier eine nasse Oxidation mit Brom (Vogel S. 466) versucht. Unter diesen Bedingungen schien jedoch die Oxidation zum Sulfat nicht quantitativ zu verlaufen. Die erhaltenen Werte waren alle wesentlich zu niedrig und streuten um mehr als 100%.

Sauerstoff stets als Differenz zwischen 100% und der Summe aller anderen Elemente (Gehalt in %) berechnet.

2. Pulveraufnahmen

Von den erhaltenen, kristallinen Kupferformiat-Derivaten wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt und die d-Werte nach der Bragg`schen Gleichung berechnet:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \qquad (n=1)$$

In den Fällen, in denen die Gitterkonstanten bekannt waren, wurden die Röntgenaufnahmen auch indiziert. Folgende Gleichungen wurden dazu verwendet:

a) monoklines System:

$$\frac{1}{d} = \sqrt{(ha^*)^2 + (kb^*)^2 + (lc^*)^2 - hla^*c^*\cos\beta}$$

b) tetragonales System:

$$\frac{1}{d} = \sqrt{(h+k)^2 a^{*2} + (lc^*)^2}$$

Die Intensitäten der Reflexe wurden abgeschätzt. Sie wurden folgendermaßen klassifiziert:

vs	: Linie mit der größten Intensität der Aufnahme
s	: starke Intensität
m	: mittlere Intensität
w	: schwache Intensität
vw	: sehr schwache Intensität
vvw	: äußerst schwache Intensität

2.1. Indizierung der Pulveraufnahme des Kupfer(II)formiat-Anhydrids, das durch Dehydratisierung des Tetrahydrats gewonnen wird. Formel: $Cu(CHO_2)_2$

Verwendete Strahlung: Co-K_α ; λ = 178.89pm

Filter : Fe

Kameraradius : r = 57.30mm

d [pm]	I	hkl
525.5	vs	110
397.6	vvw	020
344.2	vw	200/120
327.5	m	210
306.8	s	001
286.0	w	011
261.5	m	220
251.3	vw	130
247.1	vw	021
227.7	m	310
213.4	vvw	230
205.0	vw	031
198.4	vw	320/040
190.8	vvw	140
187.0	vw	301
174.3	vw	400/330/240
170.7	vvw	410
166.5	vw	041
160.0	vw	420

monoklines System

a = 833.7pm

b = 803.3pm

c = 367.3pm

β = 123.4°

2.2. Indizierung der Pulveraufnahme des Kupfer(II)formiat-Dimethylsulfoxid-Adduktes, $Cu(CHO_2)_2 \cdot (CH_3)_2SO$

Verwendete Strahlung : Co-K_α; λ = 178.89pm

Filter : Fe

Kameraradius : r = 57.30mm

d [pm]	I	hkl
892.8	m	200
625.2	vs	220
513.8	m	301
478.4	vw	112
442.0	m	400
396.1	s	420
379.7	w	312
335.2	w	501
314.0	s	521
299.5	vw	303
279.3	s	323
269.6	vw	442
260.3	m	004
255.7	vw	361
244.9	vw	701
240.3	w	224
224.3	vw	404
221.2	vw	800

tetragonales System

a = b = 1771pm

c = 1042pm

2.3. Indizierung der Pulveraufnahme des Kupfer(II)formiat-Dimethylformamid-Adduktes, $Cu(CHO_2)_2 \cdot CHON(CH_3)_2$

Verwendete Strahlung : Cu-K_α ; λ = 154.18pm

Filter : Ni

Kameraradius : r = 57.30mm

d [pm]	I	hkl	d [pm]	I	hkl
943.3	s	100	290.8	vvw	121/310
668.2	s	001	282.3	vvw	220/112
623.7	s	Fremdlinien, hervorgerufen durch Zersetzung	272.4	w	301 (?)
			265.6	vvw	202
592.6	vw		259.1	vvw	311
564.4	s	110	252.9	w	221
486.1	m	011	249.1	vvw	212 (?)
470.8	vw	200	242.2	vw	022
390.9	vvw	210	235.6	vw	320
374.6	vvw	201	226.5	vw	130
356.9	w	221	223.0	vw	400
347.6	m	020	215.9	vw	003
333.9	w	002	212.5	vvw	131
318.7	vw	300	209.0	vvw	222
310.5	vw	021	198.9	vvw	231
304.8	vvw	012			

monoklines System

a = 951.6pm

b = 695.0pm

c = 666.2pm

β = 94°

2.4. Das Pulverdiagramm des Kupfer(II)formiats, das aus absolutem Methanol auskristallisierte

Verwendete Strahlung : Co-K_α ; λ = 178.89pm

Filter : Fe

Kameraradius : r = 57.30mm

d pm	I
1036.6	m
731.3	vs
663.3	vw
521.5	vw
479.5	vw
462.5	w
362.7	w
347.0	w
329.5	w
324.0	vw
312.6	w
287.1	m
278.3	vw
268.0	vw
251.3	vw
244.1	w
206.6	vw
183.1	vw

2.5. Indizierung des Pulverdiagramms des Kupfer(II)formiat-Diharnstoff-Dihydrats, $Cu(CHO_2)_2 \cdot 2(NH_2)_2CO \cdot 2H_2O$

Verwendete Strahlung : Cu-K_α ; λ = 154.18pm

Filter : Ni

Kameraradius : r = 57.30mm

d [pm]	I	hkl
571.0	vs	011
451.5	s	111
422.4	w	020
393.9	m	002
340.6	vw	102
333.1	vw	121
290.0	vw	220
273.3	vw	300
262.1	w	003
257.2	w	212
251.1	vw	301
246.4	w	131
202.8	w	140
181.3	w	303

monoklines System

a = 830.1pm

b = 837.2pm

c = 804.9pm

β = 96.4°

2.6. Das Pulverdiagramm des Kupfer(II)formiat-Formamid-Adduktes

Verwendete Strahlung : Co-K_α ; λ = 178.89pm

Filter : Fe

Kameraradius : r = 57.30mm

d [pm]	I
620	s
447	vs
442	s
351.6	s
320.0	w
301.8	s
293.7	s
285.1	w
278.6	w
265.9	vw
249.2	w
241.8	w
216.4	w
213.2	vw
210.1	s
201.4	w
198.3	vw
193.2	vw
190.0	w
182.9	w

3. Auf den folgenden Seiten sind die beobachteten und berechneten Strukturamplituden für die Verbindungen $Cu(CHO_2)_2 \cdot (CH_3)_2SO$ und $Cu(CHO_2)_2 \cdot 2(NH_2)_2CO \cdot 2H_2O$ wiedergegeben.

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-HARNSTOFF-HYDRAT-14 PAGE 1

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	0	0	48	52	12	2	0	3	4	1	6	0	13	12	6	9	0	4	-5	1	1	1	61	76
2	0	0	65	72	1	3	0	43	-42	2	6	0	31	31	7	9	0	3	-3	2	1	1	21	15
3	0	0	88	107	2	3	0	21	20	3	6	0	10	8	8	9	0	2	2	3	1	1	51	48
4	0	0	61	57	3	3	0	20	18	4	6	0	19	16	0	10	0	29	29	4	1	1	22	21
5	0	0	26	22	4	3	0	9	-9	5	6	0	23	22	1	10	0	23	24	5	1	1	22	19
6	0	0	15	13	5	3	0	15	-14	6	6	0	20	19	2	10	0	24	25	6	1	1	16	15
7	0	0	20	18	6	3	0	14	14	7	6	0	13	12	3	10	0	18	19	7	1	1	27	24
8	0	0	20	19	8	3	0	8	-8	8	6	0	13	13	4	10	0	15	15	8	1	1	3	2
9	0	0	2	1	9	3	0	2	-1	9	6	0	17	17	5	10	0	10	10	9	1	1	18	17
10	0	0	4	4	10	3	0	3	2	10	6	0	8	9	6	10	0	8	9	10	1	1	8	9
11	0	0	18	18	11	3	0	2	-3	11	6	0	8	8	7	10	0	7	7	11	1	1	8	8
1	1	0	17	14	12	3	0	4	-4	1	7	0	2	2	1	11	0	2	2	12	1	1	8	8
2	1	0	12	10	0	4	0	61	67	2	7	0	9	-9	3	11	0	5	5	-12	2	1	4	3
3	1	0	58	58	1	4	0	26	24	3	7	0	3	-3	4	11	0	5	5	-11	2	1	1	1
4	1	0	24	22	2	4	0	58	58	5	7	0	15	-16	5	11	0	3	-3	-10	2	1	4	-4
5	1	0	5	5	3	4	0	34	31	7	7	0	9	-9	6	11	0	5	5	-9	2	1	3	3
6	1	0	31	30	4	4	0	33	31	8	7	0	3	-4	0	12	0	9	9	-8	2	1	3	-2
7	1	0	6	6	5	4	0	37	36	9	7	0	3	-3	1	12	0	17	18	-6	2	1	5	-5
8	1	0	2	-1	6	4	0	29	27	10	7	0	5	-6	2	12	0	15	17	-5	2	1	11	-10
9	1	0	4	4	7	4	0	18	18	0	8	0	19	17	3	12	0	10	10	-4	2	1	15	15
11	1	0	2	-1	8	4	0	21	21	1	8	0	25	25	4	12	0	17	18	-3	2	1	14	-12
12	1	0	2	-2	9	4	0	18	18	2	8	0	28	29	-12	1	1	5	6	-2	2	1	10	-10
0	2	0	54	65	10	4	0	8	9	3	8	0	17	15	-11	1	1	6	6	-1	2	1	39	40
1	2	0	5	-6	11	4	0	12	12	4	8	0	29	28	-10	1	1	17	17	0	2	1	10	9
2	2	0	19	15	12	4	0	6	7	5	8	0	19	19	-9	1	1	9	8	1	2	1	4	4
3	2	0	22	19	1	5	0	5	-4	6	8	0	20	20	-8	1	1	19	18	2	2	1	46	48
4	2	0	50	49	3	5	0	15	15	7	8	0	19	20	-7	1	1	28	27	3	2	1	8	8
5	2	0	20	17	4	5	0	5	6	8	8	0	9	10	-6	1	1	36	33	4	2	1	16	16
6	2	0	22	19	5	5	0	9	-10	9	8	0	14	15	-5	1	1	27	24	5	2	1	9	7
7	2	0	29	28	6	5	0	16	16	1	9	0	6	-6	-4	1	1	66	67	6	2	1	2	2
8	2	0	18	17	7	5	0	1	1	2	9	0	4	-4	-3	1	1	34	32	7	2	1	6	6
9	2	0	13	12	9	5	0	3	3	3	9	0	11	-12	-2	1	1	73	94	8	2	1	9	-8
10	2	0	7	7	11	5	0	2	2	4	9	0	4	-4	-1	1	1	47	47	9	2	1	2	-2
11	2	0	13	12	0	6	0	17	13	5	9	0	9	-9	0	1	1	31	42	11	2	1	6	-6

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-HARNSTOFF-HYDRAT-14 PAGE 2

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
12	2	1	2	-2	-2	4	1	25	24	10	5	1	3	3	2	7	1	28	27	0	9	1	30	31
-12	3	1	5	6	-1	4	1	15	14	11	5	1	2	2	3	7	1	26	24	1	9	1	21	20
-11	3	1	6	6	0	4	1	27	27	-11	6	1	4	4	4	7	1	15	13	2	9	1	17	16
-10	3	1	12	13	1	4	1	6	5	-10	6	1	5	5	5	7	1	34	33	3	9	1	22	22
-9	3	1	14	14	2	4	1	8	7	-9	6	1	10	11	6	7	1	17	16	4	9	1	17	17
-8	3	1	22	20	3	4	1	8	-8	-8	6	1	3	-3	7	7	1	20	20	5	9	1	12	11
-7	3	1	16	16	4	4	1	9	-9	-7	6	1	12	12	8	7	1	19	19	6	9	1	7	7
-6	3	1	40	40	5	4	1	11	-11	-6	6	1	12	12	9	7	1	13	13	7	9	1	13	13
-5	3	1	26	27	6	4	1	10	-8	-5	6	1	15	-15	10	7	1	12	12	8	9	1	7	7
-4	3	1	35	35	7	4	1	10	-9	-4	6	1	6	6	-8	8	1	4	-4	-7	10	1	5	6
-3	3	1	28	27	8	4	1	8	-8	-2	6	1	13	-12	-7	8	1	6	6	-6	10	1	4	5
-2	3	1	55	57	10	4	1	3	-3	-1	6	1	12	-13	-6	8	1	5	5	-5	10	1	1	-1
-1	3	1	27	23	11	4	1	3	-2	0	6	1	10	-9	-5	8	1	5	-4	-4	10	1	4	4
0	3	1	22	18	-11	5	1	6	7	2	6	1	12	12	-3	8	1	5	5	-3	10	1	2	2
1	3	1	35	32	-10	5	1	14	14	3	6	1	20	-19	-2	8	1	5	3	-2	10	1	2	3
2	3	1	38	35	-9	5	1	13	13	4	6	1	23	23	-1	8	1	20	-22	-1	10	1	4	-3
3	3	1	39	37	-8	5	1	10	10	5	6	1	14	14	0	8	1	2	-2	0	10	1	3	3
4	3	1	14	11	-7	5	1	7	7	6	6	1	5	-5	1	8	1	4	-4	1	10	1	2	1
5	3	1	47	45	-6	5	1	15	14	7	6	1	12	12	2	8	1	14	-14	2	10	1	4	4
6	3	1	25	23	-5	5	1	12	11	8	6	1	4	3	3	8	1	22	-21	3	10	1	5	-4
7	3	1	27	24	-4	5	1	16	15	9	6	1	2	2	4	8	1	2	-2	4	10	1	6	6
8	3	1	18	16	-3	5	1	3	-3	10	6	1	2	1	5	8	1	5	-5	5	10	1	4	4
9	3	1	23	21	-2	5	1	53	54	-10	7	1	6	7	6	8	1	11	-11	7	10	1	3	3
10	3	1	12	12	-1	5	1	34	33	-9	7	1	11	12	7	8	1	4	-5	-6	11	1	12	13
11	3	1	9	9	0	5	1	20	18	-8	7	1	16	17	8	8	1	1	2	-5	11	1	11	12
12	3	1	8	8	1	5	1	64	67	-7	7	1	9	9	-9	9	1	6	7	-4	11	1	19	21
-11	4	1	1	-2	2	5	1	52	52	-6	7	1	26	26	-8	9	1	12	13	-3	11	1	20	22
-10	4	1	6	-7	3	5	1	45	42	-5	7	1	19	18	-7	9	1	13	13	-2	11	1	11	11
-9	4	1	5	-6	4	5	1	35	34	-4	7	1	20	19	-6	9	1	14	15	-1	11	1	17	19
-8	4	1	8	-7	5	5	1	39	37	-3	7	1	25	25	-5	9	1	13	13	0	11	1	24	25
-7	4	1	3	-3	6	5	1	24	24	-2	7	1	22	20	-4	9	1	25	26	1	11	1	11	11
-6	4	1	7	-7	7	5	1	17	16	-1	7	1	20	19	-3	9	1	24	24	2	11	1	11	11
-4	4	1	13	12	8	5	1	6	6	0	7	1	23	24	-2	9	1	19	19	3	11	1	15	16
-3	4	1	9	9	9	5	1	17	17	1	7	1	16	13	-1	9	1	24	25	4	11	1	12	13

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-HARNSTOFF-HYDRAT-14 PAGE 3

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
5	11	1	9	9	-11	1	2	4	4	2	2	2	7	-6	-8	4	2	11	10	7	5	2	4	-3
6	11	1	5	6	-10	1	2	1	1	3	2	2	47	47	-7	4	2	4	4	8	5	2	5	-4
-3	12	1	4	-4	-9	1	2	5	5	4	2	2	30	27	-6	4	2	18	17	9	5	2	3	-4
0	12	1	1	1	-8	1	2	16	16	5	2	2	21	18	-5	4	2	16	15	10	5	2	2	-1
1	12	1	4	-4	-7	1	2	1	1	6	2	2	23	21	-4	4	2	14	13	-11	6	2	4	5
2	12	1	2	2	-6	1	2	8	7	7	2	2	31	29	-3	4	2	33	32	-10	6	2	10	11
3	12	1	2	-1	-5	1	2	24	22	8	2	2	23	22	-2	4	2	17	16	-9	6	2	12	13
4	12	1	2	-2	-4	1	2	3	-3	9	2	2	12	12	-1	4	2	56	56	-8	6	2	12	13
-12	0	2	11	12	-3	1	2	4	-4	10	2	2	18	17	0	4	2	28	24	-7	6	2	10	11
-11	0	2	14	15	-2	1	2	8	-7	11	2	2	11	11	1	4	2	50	54	-6	6	2	21	22
-10	0	2	10	10	-1	1	2	17	-15	12	2	2	10	9	2	4	2	42	42	-5	6	2	27	27
-9	0	2	13	14	1	1	2	31	-51	-11	3	2	1	-3	3	4	2	38	38	-4	6	2	21	20
-8	0	2	25	24	2	1	2	7	-8	-10	3	2	9	-10	4	4	2	27	24	-3	6	2	34	33
-7	0	2	21	20	3	1	2	14	11	-9	3	2	3	-3	5	4	2	35	33	-2	6	2	41	41
-6	0	2	22	21	4	1	2	31	-28	-8	3	2	4	4	6	4	2	16	13	-1	6	2	45	47
-5	0	2	6	-6	6	1	2	7	6	-7	3	2	11	-10	7	4	2	13	13	0	6	2	33	30
-4	0	2	40	35	7	1	2	6	-5	-5	3	2	17	16	8	4	2	14	13	1	6	2	54	55
-3	0	2	50	45	9	1	2	3	-2	-4	3	2	26	27	9	4	2	5	5	2	6	2	42	42
-2	0	2	90	-100	11	1	2	1	-1	-3	3	2	4	-4	10	4	2	9	8	3	6	2	38	36
-1	0	2	66	64	12	1	2	6	-5	-2	3	2	26	24	-11	5	2	4	4	4	6	2	26	24
0	0	2	33	36	-12	2	2	9	10	-1	3	2	49	58	-10	5	2	1	0	5	6	2	33	32
1	0	2	3	-4	-11	2	2	9	10	0	3	2	7	8	-9	5	2	3	3	6	6	2	20	19
2	0	2	9	8	-10	2	2	13	13	1	3	2	15	-14	-8	5	2	10	10	7	6	2	11	10
3	0	2	61	56	-9	2	2	14	14	2	3	2	18	17	-7	5	2	6	-6	8	6	2	14	13
4	0	2	41	36	-8	2	2	29	28	3	3	2	12	12	-6	5	2	6	6	9	6	2	10	10
5	0	2	29	25	-7	2	2	33	33	4	3	2	30	-28	-5	5	2	7	8	10	6	2	6	6
6	0	2	10	7	-6	2	2	34	33	5	3	2	11	-11	-3	5	2	5	-4	-9	7	2	1	0
7	0	2	37	35	-5	2	2	45	44	7	3	2	4	-3	-2	5	2	2	3	-8	7	2	4	4
8	0	2	20	18	-4	2	2	63	66	8	3	2	12	-11	-1	5	2	1	1	-7	7	2	6	-7
9	0	2	4	-4	-3	2	2	62	64	10	3	2	5	5	0	5	2	3	3	-6	7	2	4	4
10	0	2	20	19	-2	2	2	28	26	-12	4	2	8	9	1	5	2	20	-18	-5	7	2	4	-4
11	0	2	7	7	-1	2	2	70	75	-11	4	2	5	5	3	5	2	10	10	-4	7	2	10	-10
12	0	2	4	4	0	2	2	36	41	-10	4	2	7	7	4	5	2	20	-20	-3	7	2	6	-6
-12	1	2	1	1	1	2	2	36	51	-9	4	2	10	11	6	5	2	2	-2	-2	7	2	5	-5

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-HARNSTOFF-HYDRAT-14 PAGE 4

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-1	7	2	13	-14	1	9	2	4	4	1	12	2	12	13	-5	2	3	15	14	6	3	3	19	19
0	7	2	2	2	6	9	2	6	-6	2	12	2	3	4	-4	2	3	13	13	7	3	3	6	5
1	7	2	6	-6	7	9	2	2	1	3	12	2	10	10	-3	2	3	20	-18	8	3	3	18	16
3	7	2	15	14	8	9	2	4	-4	-12	1	3	6	6	-2	2	3	8	-8	9	3	3	11	10
4	7	2	2	-2	-7	10	2	13	14	-11	1	3	14	15	-1	2	3	9	-9	10	3	3	11	11
5	7	2	14	13	-6	10	2	13	14	-10	1	3	14	15	0	2	3	40	-45	11	3	3	7	6
6	7	2	5	5	-5	10	2	13	14	-9	1	3	11	11	1	2	3	19	-19	-10	4	3	3	3
7	7	2	6	5	-4	10	2	12	12	-8	1	3	19	19	2	2	3	31	-32	-8	4	3	6	5
8	7	2	6	6	-3	10	2	16	16	-7	1	3	25	25	3	2	3	13	-13	-6	4	3	3	-3
-9	8	2	5	6	-2	10	2	13	13	-6	1	3	11	10	4	2	3	9	-9	-5	4	3	4	4
-8	8	2	11	12	-1	10	2	15	16	-5	1	3	35	32	5	2	3	13	-11	-3	4	3	5	5
-7	8	2	14	14	0	10	2	16	17	-4	1	3	2	-2	6	2	3	8	8	-1	4	3	9	9
-6	8	2	13	13	1	10	2	18	18	-3	1	3	42	39	7	2	3	3	2	0	4	3	7	6
-5	8	2	23	24	2	10	2	18	18	-2	1	3	19	16	9	2	3	9	8	1	4	3	9	10
-4	8	2	18	18	3	10	2	21	20	-1	1	3	18	16	10	2	3	3	3	2	4	3	3	-3
-3	8	2	20	20	4	10	2	16	15	0	1	3	41	44	11	2	3	1	-1	3	4	3	8	8
-2	8	2	27	28	5	10	2	17	17	1	1	3	25	36	-12	3	3	4	5	4	4	3	5	-5
-1	8	2	19	18	6	10	2	14	14	2	1	3	25	39	-11	3	3	7	7	5	4	3	1	0
0	8	2	15	13	7	10	2	11	12	3	1	3	42	45	-10	3	3	8	9	7	4	3	6	-6
1	8	2	27	26	-6	11	2	3	4	4	1	3	46	43	-9	3	3	13	14	10	4	3	1	-1
2	8	2	8	7	-5	11	2	1	2	5	1	3	29	26	-8	3	3	11	11	11	4	3	1	0
3	8	2	20	18	-3	11	2	2	-2	6	1	3	46	42	-7	3	3	21	21	-11	5	3	6	6
4	8	2	12	11	-1	11	2	5	-5	7	1	3	14	13	-6	3	3	27	27	-10	5	3	11	12
5	8	2	12	11	0	11	2	1	-1	8	1	3	25	23	-5	3	3	38	40	-9	5	3	13	15
6	8	2	17	17	1	11	2	6	-5	9	1	3	13	12	-4	3	3	24	24	-8	5	3	13	13
7	8	2	9	9	2	11	2	2	-3	10	1	3	11	10	-3	3	3	54	60	-7	5	3	17	17
8	8	2	11	11	3	11	2	5	5	11	1	3	9	9	-2	3	3	45	46	-6	5	3	19	20
9	8	2	13	13	4	11	2	5	-5	-12	2	3	2	2	-1	3	3	51	52	-5	5	3	35	36
-7	9	2	4	-3	5	11	2	3	4	-11	2	3	1	-1	0	3	3	28	31	-4	5	3	10	8
-6	9	2	2	2	-4	12	2	12	13	-10	2	3	3	3	1	3	3	29	34	-3	5	3	34	33
-5	9	2	6	-6	-3	12	2	11	12	-9	2	3	3	3	2	3	3	34	42	-2	5	3	43	44
-3	9	2	3	-3	-2	12	2	17	19	-8	2	3	9	9	3	3	3	6	6	-1	5	3	28	25
-2	9	2	2	3	-1	12	2	7	7	-7	2	3	11	10	4	3	3	22	21	0	5	3	31	28
-1	9	2	2	2	0	12	2	8	8	-6	2	3	1	0	5	3	3	16	16	1	5	3	43	43

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	5	3	38	36	-4	7	3	29	30	-4	9	3	15	16	5	11	3	8	8	-5	1	4	7	7
3	5	3	28	26	-3	7	3	36	35	-3	9	3	13	12	-3	12	3	3	3	-3	1	4	1	-1
4	5	3	28	25	-2	7	3	29	28	-2	9	3	9	8	-1	12	3	4	4	-2	1	4	16	-15
5	5	3	25	23	-1	7	3	39	40	-1	9	3	19	20	0	12	3	3	-4	-1	1	4	8	8
6	5	3	29	27	0	7	3	22	20	0	9	3	21	20	2	12	3	2	-2	0	1	4	20	-20
7	5	3	4	3	1	7	3	24	22	1	9	3	20	18	-12	0	4	10	11	1	1	4	26	-28
8	5	3	18	16	2	7	3	27	25	2	9	3	21	19	-11	0	4	12	13	2	1	4	7	10
9	5	3	12	12	3	7	3	5	4	3	9	3	26	25	-10	0	4	11	12	3	1	4	7	-7
10	5	3	5	5	4	7	3	17	15	4	9	3	26	25	-9	0	4	17	17	4	1	4	7	-7
-11	6	3	2	-3	5	7	3	8	8	5	9	3	15	15	-8	0	4	16	16	5	1	4	10	9
-10	6	3	6	6	6	7	3	7	6	6	9	3	19	19	-7	0	4	34	34	6	1	4	8	6
-9	6	3	4	-4	7	7	3	9	9	7	9	3	19	18	-6	0	4	8	8	7	1	4	9	8
-8	6	3	2	-2	8	7	3	8	8	8	9	3	13	12	-5	0	4	18	15	8	1	4	7	7
-7	6	3	10	10	9	7	3	6	6	-6	10	3	2	-2	-4	0	4	69	63	9	1	4	5	4
-6	6	3	4	-3	-9	8	3	5	-5	-5	10	3	3	-3	-3	0	4	6	5	10	1	4	11	9
-5	6	3	4	-4	-8	8	3	2	-1	-4	10	3	3	-2	-2	0	4	25	22	11	1	4	1	2
-4	6	3	3	3	-5	8	3	5	-5	-2	10	3	5	-5	-1	0	4	56	54	-12	2	4	5	5
-3	6	3	3	-3	-4	8	3	1	-1	-1	10	3	3	-3	0	0	4	55	62	-11	2	4	7	7
-2	6	3	4	-4	-3	8	3	15	15	0	10	3	6	-6	1	0	4	26	29	-10	2	4	4	4
-1	6	3	13	-13	-2	8	3	6	5	1	10	3	3	4	2	0	4	38	55	-9	2	4	7	6
0	6	3	19	-18	-1	8	3	6	6	2	10	3	9	-8	3	0	4	41	49	-8	2	4	9	9
1	6	3	16	15	0	8	3	17	17	3	10	3	3	-3	4	0	4	60	69	-7	2	4	16	16
2	6	3	28	-26	1	8	3	25	25	5	10	3	2	-2	5	0	4	16	14	-6	2	4	5	5
3	6	3	8	-8	2	8	3	3	3	6	10	3	4	-3	6	0	4	33	30	-5	2	4	24	23
4	6	3	10	9	3	8	3	10	9	-5	11	3	8	8	7	0	4	42	39	-4	2	4	40	38
5	6	3	7	-7	4	8	3	11	10	-4	11	3	15	17	8	0	4	6	6	-3	2	4	25	23
9	6	3	3	3	5	8	3	5	5	-3	11	3	9	10	9	0	4	11	11	-2	2	4	44	42
10	6	3	4	-4	6	8	3	6	-5	-2	11	3	4	4	10	0	4	10	10	-1	2	4	35	34
-10	7	3	5	6	7	8	3	4	-3	-1	11	3	15	16	11	0	4	6	6	0	2	4	53	65
-9	7	3	12	14	8	8	3	2	2	0	11	3	13	14	-10	1	4	5	-5	1	2	4	14	17
-8	7	3	8	9	-8	9	3	9	10	1	11	3	11	11	-9	1	4	5	5	2	2	4	26	34
-7	7	3	17	18	-7	9	3	13	14	2	11	3	12	12	-8	1	4	4	3	3	2	4	23	28
-6	7	3	22	23	-6	9	3	7	7	3	11	3	15	16	-7	1	4	3	-3	4	2	4	27	27
-5	7	3	24	25	-5	9	3	10	10	4	11	3	18	18	-6	1	4	8	8	5	2	4	4	2

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-HARNSTOFF-HYDRAT-14 PAGE 6

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
6	2	4	18	15	-3	4	4	23	23	-8	6	4	12	12	8	7	4	3	-2	-6	10	4	9	10
7	2	4	16	14	-2	4	4	43	40	-7	6	4	15	16	9	7	4	7	-6	-5	10	4	7	7
8	2	4	7	6	-1	4	4	25	22	-6	6	4	22	23	-9	8	4	9	9	-4	10	4	9	10
9	2	4	9	8	0	4	4	26	28	-5	6	4	22	23	-8	8	4	11	12	-3	10	4	11	12
10	2	4	7	6	1	4	4	23	23	-4	6	4	17	16	-7	8	4	10	10	-2	10	4	10	10
11	2	4	11	10	2	4	4	31	35	-3	6	4	19	18	-6	8	4	16	17	-1	10	4	13	13
-12	3	4	7	7	3	4	4	13	14	-2	6	4	27	26	-5	8	4	19	20	0	10	4	16	16
-11	3	4	2	3	4	4	4	32	32	-1	6	4	10	9	-4	8	4	17	16	1	10	4	15	15
-9	3	4	8	8	5	4	4	21	19	0	6	4	17	14	-3	8	4	27	27	2	10	4	21	21
-8	3	4	2	2	6	4	4	21	20	1	6	4	13	11	-2	8	4	29	28	3	10	4	16	15
-7	3	4	7	-6	7	4	4	20	20	2	6	4	23	21	-1	8	4	22	20	4	10	4	19	18
-6	3	4	10	-11	8	4	4	15	13	3	6	4	5	4	0	8	4	35	32	5	10	4	16	16
-4	3	4	14	-13	9	4	4	16	15	4	6	4	17	15	1	8	4	22	20	6	10	4	14	13
-3	3	4	30	-30	10	4	4	8	8	5	6	4	18	16	2	8	4	27	25	-5	11	4	5	5
-2	3	4	10	-9	-10	5	4	2	-3	6	6	4	14	13	3	8	4	20	19	-4	11	4	2	1
-1	3	4	10	10	-9	5	4	6	6	7	6	4	11	10	4	8	4	14	13	-3	11	4	4	4
0	3	4	21	-20	-8	5	4	1	-2	8	6	4	13	12	5	8	4	18	16	-2	11	4	3	-3
1	3	4	8	-10	-7	5	4	2	-2	9	6	4	13	12	6	8	4	14	12	0	11	4	5	-4
2	3	4	21	20	-6	5	4	2	2	-10	7	4	2	-1	7	8	4	6	6	1	11	4	9	-8
3	3	4	6	6	-5	5	4	2	2	-9	7	4	3	4	8	8	4	12	11	2	11	4	2	-1
4	3	4	2	-2	-4	5	4	2	-3	-8	7	4	2	-3	-8	9	4	4	-4	3	11	4	7	-6
5	3	4	2	-1	-2	5	4	6	-6	-7	7	4	3	3	-6	9	4	2	-2	4	11	4	5	-4
6	3	4	12	12	-1	5	4	13	13	-6	7	4	8	8	-4	9	4	2	-1	-1	12	4	14	15
7	3	4	2	-2	0	5	4	8	-8	-5	7	4	5	5	-3	9	4	4	4	0	12	4	21	22
8	3	4	8	-7	1	5	4	8	-8	-4	7	4	4	5	-2	9	4	4	4	-12	1	5	4	5
11	3	4	7	-6	2	5	4	14	14	-3	7	4	13	14	-1	9	4	5	6	-11	1	5	10	11
-11	4	4	8	9	3	5	4	2	-3	-1	7	4	10	10	0	9	4	3	4	-10	1	5	6	6
-10	4	4	13	14	5	5	4	2	1	1	7	4	7	-7	1	9	4	8	8	-9	1	5	10	11
-9	4	4	21	22	6	5	4	6	6	2	7	4	3	3	2	9	4	5	5	-8	1	5	19	19
-8	4	4	16	17	7	5	4	3	3	3	7	4	14	-12	3	9	4	1	1	-7	1	5	16	15
-7	4	4	26	27	8	5	4	1	0	4	7	4	6	-5	4	9	4	5	5	-6	1	5	32	32
-6	4	4	28	28	10	5	4	7	6	5	7	4	7	-7	5	9	4	5	-5	-5	1	5	20	18
-5	4	4	30	30	-10	6	4	8	9	6	7	4	8	-7	7	9	4	4	-3	-4	1	5	44	42
-4	4	4	35	34	-9	6	4	15	16	7	7	4	5	-4	-7	10	4	8	9	-3	1	5	41	38

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-HARNSTOFF-HYDRAT-14 PAGE 7

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-2	1	5	38	36	-8	3	5	10	11	9	4	5	4	-4	2	6	5	15	-14	2	8	5	7	-7
-1	1	5	36	35	-7	3	5	11	11	10	4	5	5	-4	3	6	5	3	-3	3	8	5	8	-7
0	1	5	45	45	-6	3	5	26	25	-11	5	5	9	10	4	6	5	3	-3	4	8	5	3	3
1	1	5	21	26	-5	3	5	12	11	-10	5	5	12	14	5	6	5	7	-6	5	8	5	2	-2
2	1	5	23	30	-4	3	5	30	28	-9	5	5	16	17	6	6	5	2	-2	6	8	5	7	-7
3	1	5	23	26	-3	3	5	27	24	-8	5	5	16	18	7	6	5	4	-4	-7	9	5	12	13
4	1	5	10	11	-2	3	5	44	41	-7	5	5	13	14	8	6	5	6	5	-6	9	5	10	10
5	1	5	29	28	-1	3	5	34	31	-6	5	5	28	29	9	6	5	2	2	-5	9	5	15	16
6	1	5	6	6	0	3	5	32	32	-5	5	5	16	15	-9	7	5	7	8	-4	9	5	18	19
7	1	5	19	15	1	3	5	36	42	-4	5	5	11	10	-8	7	5	8	8	-3	9	5	12	13
8	1	5	10	9	2	3	5	35	33	-3	5	5	17	15	-7	7	5	11	11	-2	9	5	17	16
9	1	5	9	8	3	3	5	18	22	-2	5	5	19	18	-6	7	5	12	12	-1	9	5	15	16
10	1	5	9	8	4	3	5	23	20	-1	5	5	2	-1	-5	7	5	13	13	0	9	5	20	19
-10	2	5	3	-4	5	3	5	26	27	0	5	5	12	12	-4	7	5	20	20	1	9	5	12	11
-9	2	5	2	-3	6	3	5	11	9	1	5	5	14	13	-3	7	5	14	13	2	9	5	10	11
-8	2	5	2	2	7	3	5	17	14	2	5	5	18	19	-2	7	5	29	29	3	9	5	19	17
-7	2	5	7	-7	8	3	5	8	7	3	5	5	16	17	-1	7	5	24	22	4	9	5	10	10
-6	2	5	7	-7	9	3	5	13	12	4	5	5	15	13	0	7	5	24	22	5	9	5	8	7
-5	2	5	9	8	10	3	5	6	6	5	5	5	35	33	1	7	5	32	30	6	9	5	11	10
-4	2	5	2	-2	-11	4	5	3	3	6	5	5	16	15	2	7	5	22	21	-6	10	5	4	4
-2	2	5	15	14	-7	4	5	8	-8	7	5	5	17	15	3	7	5	22	20	-5	10	5	4	4
-1	2	5	4	4	-6	4	5	9	-9	8	5	5	18	17	4	7	5	23	20	-4	10	5	5	5
0	2	5	14	14	-5	4	5	8	-8	9	5	5	14	13	5	7	5	17	14	-3	10	5	4	4
1	2	5	2	3	-4	4	5	12	-11	-9	6	5	2	-2	6	7	5	14	13	-2	10	5	4	4
2	2	5	5	6	-3	4	5	10	-9	-8	6	5	6	6	7	7	5	14	13	-1	10	5	3	-3
3	2	5	7	10	-2	4	5	8	-8	-7	6	5	7	8	8	7	5	6	6	0	10	5	6	5
4	2	5	2	-3	-1	4	5	5	-5	-6	6	5	5	5	-7	8	5	3	4	1	10	5	2	-1
6	2	5	7	5	0	4	5	9	10	-5	6	5	11	11	-6	8	5	2	1	2	10	5	2	-2
7	2	5	5	-4	1	4	5	1	-1	-4	6	5	8	8	-5	8	5	6	-6	3	10	5	2	-2
9	2	5	1	2	2	4	5	11	14	-3	6	5	14	14	-4	8	5	2	-2	4	10	5	2	1
10	2	5	4	-2	3	4	5	6	7	-2	6	5	12	11	-2	8	5	8	-8	5	10	5	2	-1
-11	3	5	8	8	4	4	5	7	8	-1	6	5	12	-12	-1	8	5	14	-13	-4	11	5	20	20
-10	3	5	9	10	5	4	5	8	7	0	6	5	16	15	0	8	5	4	4	-3	11	5	14	14
-9	3	5	11	12	8	4	5	2	-1	1	6	5	4	-4	1	8	5	8	-7	-2	11	5	18	18

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-HARNSTOFF-HYDRAT-14 PAGE 8

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-1	11	5	19	19	-3	1	6	3	3	10	2	6	9	8	4	4	6	14	16	3	6	6	22	22
0	11	5	20	20	-2	1	6	17	17	-11	3	6	4	-4	5	4	6	17	17	4	6	6	18	19
1	11	5	15	14	-1	1	6	20	18	-10	3	6	2	-2	6	4	6	15	15	5	6	6	22	21
2	11	5	12	11	0	1	6	5	-5	-8	3	6	1	1	7	4	6	12	11	6	6	6	14	12
3	11	5	19	17	1	1	6	4	2	-7	3	6	4	-4	8	4	6	12	11	7	6	6	12	11
-11	0	6	7	7	2	1	6	3	2	-5	3	6	9	8	9	4	6	9	8	8	6	6	11	10
-10	0	6	10	11	3	1	6	10	-12	-4	3	6	2	2	-10	5	6	2	2	-8	7	6	2	-2
-9	0	6	6	6	4	1	6	9	-10	-3	3	6	9	-9	-9	5	6	2	2	-7	7	6	2	3
-8	0	6	27	27	5	1	6	10	-10	-2	3	6	18	16	-7	5	6	2	2	-5	7	6	5	-4
-7	0	6	23	24	6	1	6	9	-9	-1	3	6	11	10	-6	5	6	3	2	-4	7	6	3	3
-6	0	6	15	14	7	1	6	6	-5	0	3	6	2	-2	-5	5	6	3	3	-3	7	6	5	-5
-5	0	6	38	37	8	1	6	12	-10	1	3	6	6	7	-4	5	6	6	6	-1	7	6	1	-1
-4	0	6	38	36	9	1	6	2	-1	2	3	6	11	12	-3	5	6	8	-8	0	7	6	5	-5
-3	0	6	19	17	-11	2	6	9	11	3	3	6	8	9	-2	5	6	9	9	1	7	6	4	3
-2	0	6	17	15	-10	2	6	11	12	4	3	6	4	-4	0	5	6	10	-9	2	7	6	2	-1
-1	0	6	28	26	-9	2	6	9	9	5	3	6	5	5	2	5	6	2	-2	3	7	6	1	0
0	0	6	9	8	-8	2	6	21	22	6	3	6	8	8	3	5	6	3	-4	4	7	6	2	2
1	0	6	7	7	-7	2	6	14	14	7	3	6	2	-2	4	5	6	7	-7	7	7	6	7	6
2	0	6	11	-14	-6	2	6	18	17	8	3	6	5	-4	5	5	6	4	-4	-8	8	6	7	7
3	0	6	29	29	-5	2	6	29	27	9	3	6	6	4	6	5	6	2	-2	-7	8	6	7	7
4	0	6	3	3	-4	2	6	29	27	-10	4	6	10	10	7	5	6	2	-2	-6	8	6	12	13
5	0	6	2	0	-3	2	6	34	31	-9	4	6	7	8	8	5	6	10	-8	-5	8	6	7	7
6	0	6	21	2	-2	2	6	27	25	-8	4	6	10	11	-9	6	6	10	11	-4	8	6	11	12
7	0	6	17	15	-1	2	6	47	47	-7	4	6	4	4	-8	5	6	9	9	-3	8	6	15	15
8	0	6	1	4	0	2	6	34	35	-6	4	6	13	13	-7	5	6	10	10	-2	8	6	12	12
9	0	6	13	11	1	2	6	29	32	-5	4	6	17	15	-6	5	6	18	18	-1	8	6	20	19
10	0	6	13	11	2	2	6	21	23	-4	4	6	12	10	-5	6	6	17	16	0	8	6	16	15
-11	1	6	3	-4	3	2	6	39	42	-3	4	6	19	17	-4	6	6	16	15	1	8	6	20	18
-10	1	6	3	-3	4	2	6	11	14	-2	4	6	22	20	-3	6	6	25	23	2	8	6	20	18
-8	1	6	3	-3	5	2	6	17	17	-1	4	6	21	19	-2	6	6	27	25	3	8	6	15	14
-7	1	6	2	-2	6	2	6	15	15	0	4	6	14	14	-1	6	6	28	25	4	8	6	13	12
-6	1	6	2	2	7	2	6	13	12	1	4	6	29	29	0	6	6	21	19	5	8	6	17	16
-5	1	6	6	6	8	2	6	10	9	2	4	6	16	13	1	6	6	33	33	6	8	6	6	6
-4	1	6	13	12	9	2	6	3	3	3	4	6	23	25	2	6	6	22	22	-6	9	6	1	2

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-HARNSTOFF-HYDRAT-14 PAGE 9

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-5	9	6	3	-3	0	1	7	11	12	-4	3	7	13	12	-4	5	7	22	20	-1	7	7	16	16
-4	9	6	4	-4	1	1	7	14	19	-3	3	7	23	21	-3	5	7	35	33	0	7	7	20	19
-3	9	6	7	-7	2	1	7	15	19	-2	3	7	22	20	-2	5	7	28	25	1	7	7	22	21
-2	9	6	4	-4	3	1	7	9	10	-1	3	7	24	22	-1	5	7	30	27	2	7	7	18	16
-1	9	6	11	-10	4	1	7	19	23	0	3	7	20	19	0	5	7	21	19	3	7	7	20	18
0	9	6	6	-5	5	1	7	10	12	1	3	7	29	32	1	5	7	22	23	4	7	7	14	13
1	9	6	3	-3	6	1	7	15	16	2	3	7	20	22	2	5	7	21	20	5	7	7	10	10
2	9	6	5	-4	7	1	7	14	12	3	3	7	16	16	3	5	7	6	6	6	7	7	12	11
3	9	6	3	2	8	1	7	14	12	4	3	7	15	23	4	5	7	15	15	-5	8	7	6	-6
5	9	6	4	3	9	1	7	10	9	5	3	7	10	13	5	5	7	12	12	-4	8	7	1	0
-5	10	6	15	16	-10	2	7	3	-3	6	3	7	14	14	6	5	7	9	7	-3	8	7	2	2
-4	10	6	20	21	-9	2	7	1	2	7	3	7	5	5	7	5	7	7	7	-2	8	7	9	-8
-3	10	6	16	16	-8	2	7	3	3	8	3	7	10	9	8	5	7	13	11	-1	8	7	1	1
-2	10	6	14	14	-7	2	7	3	-3	9	3	7	7	6	-9	6	7	3	-3	1	8	7	6	5
-1	10	6	15	14	-6	2	7	5	5	-9	4	7	6	7	-8	6	7	2	-2	2	8	7	1	-1
0	10	6	9	8	-5	2	7	7	6	-8	4	7	6	7	-7	6	7	5	-5	3	8	7	6	5
1	10	6	12	11	-4	2	7	3	3	-7	4	7	4	4	-6	6	7	1	-1	4	8	7	10	8
2	10	6	7	6	-3	2	7	6	5	-6	4	7	8	8	-5	6	7	7	-7	5	8	7	5	4
3	10	6	7	6	-2	2	7	2	2	-5	4	7	4	4	-4	6	7	2	-1	-6	9	7	11	12
4	10	6	10	9	-1	2	7	7	7	-4	4	7	6	5	-3	6	7	9	8	-5	9	7	16	16
-2	11	6	5	6	0	2	7	1	-1	-2	4	7	8	-7	-2	6	7	8	-7	-4	9	7	13	13
-1	11	6	5	5	1	2	7	5	-6	-1	4	7	3	2	-1	6	7	4	4	-3	9	7	15	14
1	11	6	2	2	3	2	7	4	-5	0	4	7	10	-10	0	6	7	9	8	-2	9	7	10	10
-11	1	7	8	9	4	2	7	8	-11	1	4	7	4	-4	3	6	7	2	2	-1	9	7	15	14
-10	1	7	9	10	5	2	7	2	-2	2	4	7	4	-4	4	6	7	3	-3	0	9	7	14	13
-9	1	7	13	13	6	2	7	5	-5	3	4	7	3	-4	6	6	7	9	-8	1	9	7	8	7
-8	1	7	12	12	7	2	7	5	-4	5	4	7	2	1	7	6	7	2	-2	2	9	7	13	11
-7	1	7	23	22	9	2	7	1	-2	7	4	7	5	4	-8	7	7	7	9	3	9	7	16	14
-6	1	7	14	13	-10	3	7	10	11	8	4	7	2	2	-7	7	7	8	9	4	9	7	11	9
-5	1	7	20	18	-9	3	7	10	11	-9	5	7	9	10	-6	7	7	9	9	-2	10	7	4	-3
-4	1	7	24	22	-8	3	7	7	8	-8	5	7	6	6	-5	7	7	14	15	-1	10	7	1	1
-3	1	7	25	21	-7	3	7	16	16	-7	5	7	15	15	-4	7	7	8	8	1	10	7	2	0
-2	1	7	12	10	-6	3	7	11	11	-6	5	7	22	21	-3	7	7	18	17	2	10	7	4	-3
-1	1	7	29	25	-5	3	7	17	15	-5	5	7	22	21	-2	7	7	18	18	-10	0	8	3	4

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-HARNSTOFF-HYDRAT-14 PAGE 10

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-9	0	8	10	10	-8	2	8	10	10	-8	4	8	12	12	-1	6	8	9	11	-4	1	9	23	21
-8	0	8	16	15	-7	2	8	8	7	-7	4	8	16	16	0	6	8	11	14	-3	1	9	15	14
-7	0	8	11	10	-6	2	8	9	8	-6	4	8	22	21	1	6	8	11	12	-2	1	9	28	25
-6	0	8	13	12	-5	2	8	11	10	-5	4	8	24	23	2	6	8	9	11	-1	1	9	19	18
-5	0	8	25	22	-4	2	8	11	10	-4	4	8	22	20	3	6	8	3	5	0	1	9	21	23
-4	0	8	24	22	-3	2	8	9	8	-3	4	8	26	25	4	6	8	8	10	1	1	9	20	20
-3	0	8	23	21	-2	2	8	11	10	-2	4	8	26	25	5	6	8	6	7	2	1	9	12	13
-2	0	8	26	22	-1	2	8	17	16	-1	4	8	16	17	6	6	8	7	7	3	1	9	15	16
-1	0	8	30	27	0	2	8	18	21	0	4	8	20	23	-6	7	8	3	-3	4	1	9	11	11
0	0	8	38	35	1	2	8	6	7	1	4	8	11	12	-4	7	8	2	-3	5	1	9	8	9
1	0	8	7	7	2	2	8	19	27	2	4	8	14	17	-3	7	8	4	3	6	1	9	6	7
2	0	8	24	27	3	2	8	14	17	3	4	8	7	9	-2	7	8	4	4	7	1	9	6	7
3	0	8	23	24	4	2	8	13	18	4	4	8	10	11	0	7	8	4	4	-9	2	9	3	2
4	0	8	11	11	5	2	8	9	13	5	4	8	8	8	1	7	8	4	4	-8	2	9	2	-2
5	0	8	8	10	6	2	8	12	14	6	4	8	8	9	5	7	8	5	-5	-7	2	9	4	-3
6	0	8	16	16	7	2	8	13	13	7	4	8	6	6	-6	8	8	11	11	-6	2	9	4	-4
7	0	8	10	9	8	2	8	7	6	-6	5	8	1	-1	-5	8	8	11	11	-5	2	9	4	-4
8	0	8	8	8	-10	3	8	3	3	-5	5	8	6	6	-4	8	8	13	13	-4	2	9	4	-4
-8	1	8	1	-1	-9	3	8	5	5	-4	5	8	4	-4	-3	8	8	11	11	-3	2	9	7	-7
-7	1	8	3	-3	-8	3	8	6	6	-3	5	8	3	2	-2	8	8	14	13	-2	2	9	2	-1
-6	1	8	3	-3	-6	3	8	2	2	-2	5	8	6	5	-1	8	8	12	12	-1	2	9	3	2
-5	1	8	3	2	-5	3	8	7	7	-1	5	8	2	0	0	8	8	10	12	1	2	9	3	3
-4	1	8	3	-3	-4	3	8	10	-9	1	5	8	2	3	1	8	8	11	15	2	2	9	6	8
-3	1	8	3	-3	-3	3	8	8	-7	2	5	8	3	3	2	8	8	12	14	3	2	9	2	2
-2	1	8	8	7	-2	3	8	5	-4	3	5	8	3	2	3	8	8	10	10	4	2	9	4	5
-1	1	8	4	3	-1	3	8	11	-10	6	5	8	6	6	4	8	8	17	16	5	2	9	3	3
1	1	8	6	8	0	3	8	13	-14	7	5	8	3	-3	-4	9	8	1	1	-9	3	9	8	9
2	1	8	4	5	1	3	8	8	-11	-8	6	8	6	7	-3	9	8	6	6	-8	3	9	13	13
3	1	8	4	4	2	3	8	2	-3	-7	6	8	12	12	0	9	8	2	2	-7	3	9	13	13
4	1	8	2	2	3	3	8	5	-6	-6	6	8	14	14	-9	1	9	4	4	-6	3	9	15	14
6	1	8	5	5	4	3	8	5	-8	-5	6	8	14	15	-8	1	9	10	10	-5	3	9	14	12
7	1	8	1	-1	6	3	8	4	4	-4	6	8	14	13	-7	1	9	11	11	-4	3	9	15	14
-10	2	8	4	5	7	3	8	4	-4	-3	6	8	18	17	-6	1	9	10	9	-3	3	9	13	12
-9	2	8	10	11	-9	4	8	12	13	-2	6	8	20	19	-5	1	9	15	14	-2	3	9	17	16

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-HARNSTOFF-HYDRAT-14 PAGE 11

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-1	3	9	7	6	4	5	9	9	9	-2	0	10	15	14	-4	3	10	2	2	2	6	10	11	11
0	3	9	15	16	5	5	9	8	8	-1	0	10	27	25	-3	3	10	6	5	3	6	10	14	13
1	3	9	12	15	-7	6	9	2	3	0	0	10	12	12	-2	3	10	8	7	-3	7	10	1	0
2	3	9	10	11	-5	6	9	3	-2	1	0	10	10	11	-1	3	10	7	6	-2	7	10	2	-2
3	3	9	14	15	-4	6	9	6	5	2	0	10	12	13	0	3	10	3	2	-1	7	10	3	-3
4	3	9	11	13	-1	6	9	4	5	3	0	10	11	12	1	3	10	3	3	1	7	10	2	-2
5	3	9	15	15	0	6	9	5	5	4	0	10	1	3	2	3	10	7	6	-6	1	11	10	9
6	3	9	8	10	1	6	9	1	2	5	0	10	5	6	3	3	10	2	-1	-5	1	11	14	13
7	3	9	11	10	2	6	9	4	4	6	0	10	3	4	5	3	10	5	4	-4	1	11	10	9
-8	4	9	2	-2	4	6	9	4	5	-7	1	10	5	-4	-7	4	10	6	6	-3	1	11	15	13
-7	4	9	1	1	5	6	9	3	-2	-6	1	10	3	-2	-6	4	10	9	9	-2	1	11	9	8
-6	4	9	2	-2	-6	7	9	13	13	-5	1	10	3	-3	-5	4	10	7	6	-1	1	11	12	11
-4	4	9	2	2	-5	7	9	10	9	-4	1	10	7	-6	-4	4	10	9	8	0	1	11	11	11
-3	4	9	6	-5	-4	7	9	10	9	-3	1	10	4	-3	-3	4	10	11	11	1	1	11	10	8
-1	4	9	2	-2	-3	7	9	11	10	1	1	10	1	1	-2	4	10	10	10	2	1	11	9	9
0	4	9	3	-4	-2	7	9	9	9	2	1	10	2	3	-1	4	10	13	13	3	1	11	9	10
1	4	9	2	-2	-1	7	9	7	8	5	1	10	2	2	0	4	10	9	10	4	1	11	9	8
2	4	9	2	-2	0	7	9	10	11	-8	2	10	13	12	1	4	10	12	14	-5	2	11	4	3
3	4	9	3	-3	1	7	9	9	9	-7	2	10	14	13	2	4	10	10	11	-3	2	11	2	0
4	4	9	1	2	2	7	9	12	13	-6	2	10	16	15	3	4	10	13	12	-2	2	11	3	2
5	4	9	3	-3	3	7	9	13	12	-5	2	10	16	15	4	4	10	9	9	0	2	11	3	-2
6	4	9	2	1	4	7	9	12	11	-4	2	10	20	18	5	4	10	11	11	-6	3	11	11	10
-8	5	9	7	8	-4	8	9	6	6	-3	2	10	14	12	-5	5	10	2	-1	-5	3	11	12	11
-7	5	9	11	11	-2	8	9	1	-1	-2	2	10	13	12	-4	5	10	2	-2	-4	3	11	9	9
-6	5	9	15	14	-1	8	9	2	-3	-1	2	10	20	18	-3	5	10	2	1	-3	3	11	16	14
-5	5	9	10	10	0	8	9	2	0	0	2	10	8	7	-1	5	10	1	-1	-2	3	11	9	8
-4	5	9	15	14	1	8	9	4	-5	1	2	10	11	13	4	5	10	5	-4	-1	3	11	11	10
-3	5	9	14	13	2	8	9	7	-7	2	2	10	9	10	-5	6	10	9	8	0	3	11	11	10
-2	5	9	18	17	-8	0	10	8	8	3	2	10	10	12	-4	6	10	8	8	1	3	11	7	9
-1	5	9	10	9	-7	0	10	7	7	4	2	10	8	8	-3	6	10	12	11	2	3	11	7	8
0	5	9	10	11	-6	0	10	11	11	5	2	10	10	9	-2	6	10	12	11	3	3	11	6	7
1	5	9	11	14	-5	0	10	14	12	-7	3	10	3	-4	-1	6	10	12	11	-5	4	11	7	6
2	5	9	6	8	-4	0	10	20	18	-6	3	10	5	4	0	6	10	13	12	-4	4	11	4	3
3	5	9	4	5	-3	0	10	16	14	-5	3	10	3	3	1	6	10	15	15	-3	4	11	5	4

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-HARNSTOFF-HYDRAT-14 PAGE 12

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-2	4	11	7	5	-3	5	11	16	13	-4	0	12	9	7	0	0	12	10	9	0	1	12	5	-2
-1	4	11	3	3	-2	5	11	15	13	-3	0	12	4	4	1	0	12	11	10	-3	2	12	7	7
0	4	11	2	2	-1	5	11	16	14	-2	0	12	12	10	-2	1	12	2	-1	-2	2	12	14	11
1	4	11	2	1	0	5	11	16	15	-1	0	12	12	10	-1	1	12	2	-2	-1	2	12	9	7
2	4	11	3	-3	1	5	11	16	17															

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-DIMETHYLSULFOXID-ADDUKT

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	2	0	31	29	6	12	0	58	44	-10	18	0	73	71	2	3	1	66	72	4	9	1	30	31
2	2	0	584	639	10	12	0	13	13	-8	18	0	28	29	-3	4	1	6	9	6	9	1	116	122
-2	4	0	70	132	12	12	0	119	115	-6	18	0	50	54	3	4	1	217	227	8	9	1	65	66
0	4	0	286	303	-12	14	0	69	66	-4	18	0	29	31	-4	5	1	75	73	-9	10	1	78	79
-4	6	0	90	86	-10	14	0	62	63	-2	18	0	85	85	-2	5	1	133	135	-7	10	1	32	31
-2	6	0	113	110	-8	14	0	16	20	0	18	0	73	69	0	5	1	22	23	-5	10	1	205	210
0	6	0	59	60	-6	14	0	93	95	2	18	0	71	70	2	5	1	190	193	-3	10	1	98	101
2	6	0	511	594	-4	14	0	48	49	4	18	0	27	26	4	5	1	48	48	-1	10	1	11	6
4	6	0	52	49	-2	14	0	160	164	6	18	0	116	111	-5	6	1	82	84	1	10	1	139	140
6	6	0	309	325	0	14	0	73	66	8	18	0	12	12	-3	6	1	36	37	3	10	1	63	81
-6	8	0	148	148	2	14	0	75	76	10	18	0	34	37	-1	6	1	20	21	5	10	1	99	100
-4	8	0	261	268	4	14	0	37	36	14	18	0	31	27	1	6	1	227	230	7	10	1	7	8
-2	8	0	67	68	6	14	0	92	90	18	18	0	17	7	3	6	1	158	165	9	10	1	136	138
0	8	0	334	336	8	14	0	9	4	-18	20	0	16	17	5	6	1	127	130	-10	11	1	36	36
2	8	0	38	33	10	14	0	92	91	-16	20	0	16	14	-6	7	1	99	98	-8	11	1	189	195
4	8	0	518	586	12	14	0	46	44	-14	20	0	10	7	-4	7	1	123	130	-6	11	1	49	50
6	8	0	10	15	-14	16	0	28	26	-12	20	0	35	27	-2	7	1	21	19	-4	11	1	141	143
8	8	0	192	201	-12	16	0	57	56	-10	20	0	34	33	0	7	1	194	202	-2	11	1	23	24
-8	10	0	11	11	-10	16	0	43	40	-8	20	0	57	55	2	7	1	121	129	0	11	1	124	124
-6	10	0	307	318	-8	16	0	49	44	-6	20	0	54	53	4	7	1	176	175	2	11	1	30	30
-4	10	0	154	156	-6	16	0	7	3	-4	20	0	51	46	6	7	1	7	3	4	11	1	192	193
-2	10	0	243	265	-4	16	0	122	123	-2	20	0	42	44	-7	8	1	158	158	6	11	1	33	31
2	10	0	345	361	-2	16	0	57	60	0	20	0	62	61	-5	8	1	98	102	8	11	1	34	33
4	10	0	16	15	0	16	0	94	90	2	20	0	27	26	-3	8	1	77	80	10	11	1	12	9
6	10	0	133	133	2	16	0	78	79	4	20	0	80	75	-1	8	1	114	117	-11	12	1	44	44
8	10	0	66	66	4	16	0	124	123	8	20	0	33	35	1	8	1	125	127	-9	12	1	26	30
10	10	0	52	54	6	16	0	7	5	16	20	0	12	12	3	8	1	207	209	-7	12	1	124	127
-10	12	0	11	14	8	16	0	82	81	18	20	0	19	17	5	8	1	15	14	-5	12	1	42	42
-8	12	0	83	86	10	16	0	20	16	20	20	0	12	13	7	8	1	119	121	-3	12	1	72	73
-6	12	0	74	77	12	16	0	84	79	0	1	1	172	138	-6	9	1	195	201	-1	12	1	31	31
-4	12	0	262	276	14	16	0	8	9	-1	2	1	231	197	-4	9	1	13	15	1	12	1	49	40
-2	12	0	65	67	16	16	0	21	12	1	2	1	230	199	-2	9	1	136	137	3	12	1	133	130
0	12	0	88	107	-14	18	0	15	12	-2	3	1	84	89	0	9	1	90	92	5	12	1	58	57
2	12	0	14	2	-12	18	0	24	22	0	3	1	265	228	2	9	1	246	249	7	12	1	71	71

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-DIMETHYLSULFOXID-ADDUKT

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
9	12	1	15	16	-4	15	1	94	97	12	17	1	26	26	1	20	1	9	5	-4	8	2	23	22
11	12	1	98	96	-2	15	1	22	22	14	17	1	37	37	3	20	1	16	18	-2	8	2	12	10
-12	13	1	12	13	0	15	1	50	47	-13	18	1	26	24	5	20	1	26	26	0	8	2	39	38
-10	13	1	94	94	2	15	1	11	14	-11	18	1	20	20	7	20	1	44	41	2	8	2	149	129
-8	13	1	38	38	4	15	1	94	94	-9	18	1	10	7	11	20	1	20	20	4	8	2	10	7
-6	13	1	128	131	6	15	1	47	47	-7	18	1	11	9	15	20	1	19	21	6	8	2	40	33
-4	13	1	15	15	8	15	1	48	45	-3	18	1	25	26	17	20	1	10	14	8	8	2	6	6
-2	13	1	61	63	10	15	1	8	7	-1	18	1	35	37	19	20	1	11	8	-7	9	2	87	87
0	13	1	45	43	12	15	1	51	51	1	18	1	35	34	1	1	2	128	114	-5	9	2	60	62
2	13	1	116	115	14	15	1	20	19	3	18	1	23	23	0	2	2	116	115	-3	9	2	65	68
4	13	1	30	31	-15	16	1	42	38	5	18	1	69	67	2	2	2	30	45	-1	9	2	137	140
6	13	1	102	101	-13	16	1	21	21	7	18	1	22	19	-1	3	2	22	26	1	9	2	180	178
8	13	1	21	20	-11	16	1	26	25	9	18	1	34	32	3	3	2	37	36	3	9	2	17	15
10	13	1	20	19	-7	16	1	8	7	13	18	1	50	51	-2	4	2	285	296	5	9	2	117	120
12	13	1	17	19	-5	16	1	8	4	17	18	1	28	27	0	4	2	8	3	7	9	2	64	64
-13	14	1	61	60	-3	16	1	45	46	-18	19	1	9	6	2	4	2	113	88	9	9	2	14	16
-11	14	1	23	23	-1	16	1	22	22	-16	19	1	35	35	4	4	2	11	17	-6	10	2	14	17
-9	14	1	25	25	3	16	1	102	99	-14	19	1	17	16	-3	5	2	114	112	-4	10	2	55	62
-7	14	1	8	6	7	16	1	63	61	-12	19	1	46	45	-1	5	2	110	112	-2	10	2	48	47
-5	14	1	63	64	9	16	1	21	24	-8	19	1	43	44	1	5	2	99	103	0	10	2	54	55
-3	14	1	13	11	11	16	1	52	51	-6	19	1	9	2	3	5	2	48	47	2	10	2	7	7
-1	14	1	8	6	15	16	1	71	69	-4	19	1	91	94	5	5	2	60	62	6	10	2	10	12
1	14	1	69	67	-16	17	1	11	10	-2	19	1	18	20	-4	6	2	104	102	8	10	2	42	43
3	14	1	15	9	-14	17	1	56	55	0	19	1	68	66	-2	6	2	44	41	10	10	2	22	22
5	14	1	121	120	-10	17	1	27	29	4	19	1	55	55	4	6	2	40	31	-9	11	2	29	29
7	14	1	15	16	-8	17	1	11	8	8	19	1	68	68	6	6	2	46	45	-7	11	2	76	80
9	14	1	50	49	-6	17	1	86	87	10	19	1	12	12	-5	7	2	45	44	-5	11	2	164	169
11	14	1	23	23	-4	17	1	18	19	12	19	1	20	20	-3	7	2	58	60	-3	11	2	130	132
13	14	1	71	70	-2	17	1	93	95	16	19	1	11	3	-1	7	2	44	44	-1	11	2	60	60
-14	15	1	13	12	0	17	1	9	6	-13	20	1	17	15	1	7	2	12	11	1	11	2	56	56
-12	15	1	43	42	2	17	1	40	39	-11	20	1	21	21	3	7	2	223	232	3	11	2	113	117
-10	15	1	8	2	4	17	1	15	13	-9	20	1	12	9	5	7	2	29	31	5	11	2	59	58
-8	15	1	65	66	6	17	1	83	82	-5	20	1	20	20	7	7	2	12	9	7	11	2	55	56
-6	15	1	22	23	10	17	1	46	44	-1	20	1	26	23	-6	8	2	56	56	9	11	2	8	4

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
11	11	2	93	97	-5	15	2	101	103	17	17	2	45	48	2	20	2	21	19	-3	8	3	74	76
-10	12	2	24	23	-1	15	2	38	36	-12	18	2	14	5	10	20	2	13	5	-1	8	3	151	153
-8	12	2	10	7	1	15	2	33	35	-8	18	2	10	8	14	20	2	10	3	1	8	3	112	112
-2	12	2	43	43	3	15	2	71	72	-6	18	2	11	8	18	20	2	17	7	3	8	3	91	90
0	12	2	18	18	5	15	2	50	50	-4	18	2	13	2	0	1	3	66	66	5	8	3	48	47
4	12	2	7	9	7	15	2	130	132	-2	18	2	11	13	-1	2	3	181	176	7	8	3	162	165
8	12	2	18	16	9	15	2	14	14	0	18	2	16	15	1	2	3	81	78	-8	9	3	9	7
10	12	2	26	28	11	15	2	91	91	4	18	2	15	8	-2	3	3	94	93	-6	9	3	135	136
12	12	2	8	2	13	15	2	25	24	6	18	2	11	4	0	3	3	198	194	-4	9	3	9	6
-9	13	2	115	116	15	15	2	60	63	8	18	2	11	7	2	3	3	37	39	-2	9	3	58	60
-7	13	2	102	103	-14	16	2	18	15	10	18	2	8	5	-3	4	3	42	42	0	9	3	101	98
-5	13	2	76	77	-8	16	2	6	0	14	18	2	10	3	-1	4	3	110	114	2	9	3	190	192
-3	13	2	109	114	-6	16	2	12	9	-15	19	2	46	47	1	4	3	150	147	4	9	3	53	55
-1	13	2	53	53	-4	16	2	7	7	-13	19	2	33	32	3	4	3	122	119	6	9	3	146	147
1	13	2	9	6	-2	16	2	35	33	-11	19	2	25	26	-4	5	3	23	21	8	9	3	7	1
3	13	2	15	14	0	16	2	16	14	-9	19	2	23	21	-2	5	3	163	172	-9	10	3	106	107
5	13	2	97	99	6	16	2	24	17	-7	19	2	49	48	0	5	3	18	19	-7	10	3	31	35
7	13	2	11	10	10	16	2	11	13	-5	19	2	39	39	2	5	3	75	75	-5	10	3	113	116
9	13	2	96	97	-15	17	2	25	22	-3	19	2	42	41	4	5	3	56	56	-3	10	3	89	91
11	13	2	19	20	-13	17	2	44	47	-1	19	2	99	98	-5	6	3	25	21	-1	10	3	66	64
13	13	2	89	91	-11	17	2	38	39	1	19	2	37	40	-3	6	3	134	126	1	10	3	121	123
-10	14	2	10	7	-9	17	2	51	52	3	19	2	97	98	-1	6	3	137	139	3	10	3	57	55
-8	14	2	32	30	-7	17	2	20	21	5	19	2	28	28	1	6	3	140	140	5	10	3	98	96
-6	14	2	11	13	-5	17	2	40	40	7	19	2	68	71	3	6	3	96	96	7	10	3	63	64
-2	14	2	13	13	-3	17	2	81	80	9	19	2	10	12	5	6	3	132	130	9	10	3	129	132
2	14	2	9	9	-1	17	2	9	8	11	19	2	41	41	-6	7	3	36	37	-10	11	3	24	25
4	14	2	41	49	1	17	2	84	82	15	19	2	50	51	-4	7	3	78	82	-8	11	3	162	167
6	14	2	19	21	3	17	2	63	62	17	19	2	12	11	-2	7	3	40	44	-6	11	3	38	35
12	14	2	16	18	5	17	2	133	133	19	19	2	32	31	0	7	3	137	137	-4	11	3	82	79
14	14	2	9	6	7	17	2	25	24	-10	20	2	15	16	2	7	3	92	97	-2	11	3	14	14
-13	15	2	37	39	9	17	2	90	90	-8	20	2	8	1	4	7	3	61	62	0	11	3	135	136
-11	15	2	74	76	11	17	2	24	23	-6	20	2	15	17	6	7	3	57	56	2	11	3	27	26
-9	15	2	23	22	13	17	2	58	59	-2	20	2	8	7	-7	8	3	128	131	4	11	3	182	181
-7	15	2	81	83	15	17	2	11	7	0	20	2	8	2	-5	8	3	66	67	6	11	3	10	14

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-DIMETHYLSULFOXID-ADDUKT

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
8	11	3	55	54	7	14	3	39	39	-6	17	3	80	80	16	19	3	10	4	6	6	4	275	288
10	11	3	11	11	9	14	3	56	56	-4	17	3	14	11	-13	20	3	14	18	-5	7	4	22	25
-11	12	3	19	19	11	14	3	12	16	-2	17	3	72	71	-9	20	3	13	17	-3	7	4	22	19
-9	12	3	39	39	13	14	3	71	70	0	17	3	8	6	-7	20	3	10	5	-1	7	4	57	57
-7	12	3	112	113	-12	15	3	55	55	2	17	3	50	51	-5	20	3	28	29	1	7	4	48	46
-5	12	3	47	46	-8	15	3	86	86	4	17	3	21	24	-3	20	3	11	2	5	7	4	13	13
-3	12	3	38	37	-6	15	3	26	29	6	17	3	89	90	-1	20	3	18	19	-6	8	4	83	85
-1	12	3	91	92	-4	15	3	101	105	8	17	3	9	8	1	20	3	8	5	-4	8	4	107	129
1	12	3	20	13	-2	15	3	35	35	10	17	3	66	68	3	20	3	25	26	-2	8	4	87	85
3	12	3	104	107	0	15	3	43	42	12	17	3	30	30	5	20	3	21	26	0	8	4	194	195
5	12	3	67	67	2	15	3	10	7	14	17	3	35	38	7	20	3	25	26	2	8	4	27	28
7	12	3	82	84	4	15	3	74	74	16	17	3	14	11	11	20	3	26	23	4	8	4	380	391
9	12	3	33	36	6	15	3	37	37	-17	18	3	9	4	15	20	3	20	20	6	8	4	8	8
11	12	3	66	67	8	15	3	53	51	-13	18	3	29	29	17	20	3	12	4	8	8	4	203	208
-10	13	3	87	88	10	15	3	12	14	-11	18	3	16	12	0	0	4	576	649	-7	9	4	8	12
-8	13	3	45	46	12	15	3	55	55	-9	18	3	9	10	1	1	4	40	38	-5	9	4	12	10
-6	13	3	149	153	14	15	3	28	28	-3	18	3	12	11	0	2	4	7	1	-1	9	4	27	27
-4	13	3	17	17	-15	16	3	45	48	-1	18	3	22	22	2	2	4	473	490	1	9	4	13	11
-2	13	3	67	66	-11	16	3	17	18	1	18	3	30	31	-1	3	4	114	107	3	9	4	67	68
0	13	3	44	45	-9	16	3	18	19	5	18	3	53	52	1	3	4	102	96	5	9	4	12	14
2	13	3	119	118	-7	16	3	13	10	7	18	3	21	24	3	3	4	56	55	7	9	4	40	43
4	13	3	7	5	-5	16	3	9	11	9	18	3	35	33	-2	4	4	80	77	9	9	4	19	23
6	13	3	67	66	-3	16	3	23	24	13	18	3	40	41	0	4	4	302	303	-8	10	4	37	39
8	13	3	21	22	-1	16	3	9	8	17	18	3	27	29	2	4	4	111	108	-6	10	4	187	199
-13	14	3	44	47	1	16	3	28	29	-16	19	3	27	29	4	4	4	245	254	-4	10	4	127	127
-11	14	3	24	22	3	16	3	81	79	-12	19	3	45	46	-3	5	4	93	93	-2	10	4	224	233
-9	14	3	34	33	7	16	3	55	54	-8	19	3	30	30	1	5	4	22	21	0	10	4	25	23
-7	14	3	44	44	9	16	3	13	11	-4	19	3	91	92	3	5	4	24	26	2	10	4	292	296
-5	14	3	48	50	11	16	3	53	55	-2	19	3	18	15	5	5	4	28	28	4	10	4	35	35
-3	14	3	18	17	13	16	3	9	14	0	19	3	59	58	-4	6	4	22	14	6	10	4	215	222
-1	14	3	12	8	15	16	3	66	67	4	19	3	64	64	-2	6	4	72	77	8	10	4	46	45
1	14	3	88	87	-16	17	3	10	5	6	19	3	19	20	0	6	4	29	27	10	10	4	39	41
3	14	3	18	17	-14	17	3	63	62	8	19	3	64	65	2	6	4	258	244	-9	11	4	40	40
5	14	3	83	82	-10	17	3	23	24	10	19	3	12	12	4	6	4	63	61	-7	11	4	31	33

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-DIMETHYLSULFOXID-ADDUKT

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-3	11	4	13	10	0	14	4	49	51	-1	17	4	20	22	4	20	4	66	65	-3	8	5	21	19
-1	11	4	15	16	2	14	4	57	55	3	17	4	9	7	8	20	4	18	18	-1	8	5	157	154
1	11	4	32	31	4	14	4	23	24	5	17	4	15	15	12	20	4	13	5	1	8	5	57	55
5	11	4	64	66	6	14	4	43	44	7	17	4	14	13	16	20	4	16	19	3	8	5	115	115
7	11	4	18	19	8	14	4	17	19	9	17	4	10	8	0	1	5	142	134	5	8	5	20	21
11	11	4	17	15	10	14	4	93	92	-14	18	4	20	20	-1	2	5	179	170	7	8	5	80	82
-10	12	4	31	29	12	14	4	39	39	-12	18	4	27	25	1	2	5	175	163	-8	9	5	11	3
-8	12	4	110	112	14	14	4	88	89	-10	18	4	35	36	-2	3	5	97	93	-6	9	5	149	149
-6	12	4	42	42	-7	15	4	11	8	-8	18	4	37	38	0	3	5	195	187	-4	9	5	42	42
-4	12	4	230	235	-3	15	4	10	2	-6	18	4	49	53	2	3	5	49	47	-2	9	5	143	145
-2	12	4	48	50	-1	15	4	15	15	-4	18	4	33	30	-3	4	5	50	49	0	9	5	109	108
0	12	4	209	214	1	15	4	39	39	-2	18	4	55	56	-1	4	5	48	45	2	9	5	217	212
2	12	4	36	34	3	15	4	10	4	0	18	4	62	64	1	4	5	175	170	4	9	5	38	36
4	12	4	99	96	5	15	4	18	20	2	18	4	105	106	3	4	5	171	165	6	9	5	115	113
6	12	4	48	48	7	15	4	15	16	4	18	4	15	12	-4	5	5	9	6	8	9	5	12	15
8	12	4	42	42	9	15	4	23	22	6	18	4	90	90	-2	5	5	153	153	-9	10	5	47	48
10	12	4	10	5	15	15	4	9	2	10	18	4	39	42	0	5	5	82	80	-7	10	5	38	39
12	12	4	64	62	-14	16	4	20	21	-13	19	4	12	5	2	5	5	101	100	-5	10	5	119	120
-11	13	4	8	8	-12	16	4	65	67	-11	19	4	10	6	4	5	5	21	18	-3	10	5	66	65
-9	13	4	22	22	-10	16	4	38	38	-7	19	4	25	28	-5	6	5	70	69	-1	10	5	22	23
-7	13	4	29	31	-8	16	4	48	49	-5	19	4	15	14	-3	6	5	47	47	1	10	5	96	96
-3	13	4	17	11	-4	16	4	60	58	-1	19	4	12	12	-1	6	5	88	85	3	10	5	17	18
-1	13	4	9	6	-2	16	4	52	52	5	19	4	21	21	1	6	5	140	132	5	10	5	59	55
1	13	4	7	13	0	16	4	63	62	7	19	4	15	11	3	6	5	95	90	7	10	5	18	19
3	13	4	8	11	2	16	4	64	60	17	19	4	15	13	5	6	5	123	119	9	10	5	82	81
5	13	4	16	14	4	16	4	80	79	-18	20	4	15	16	-6	7	5	50	49	-10	11	5	10	12
7	13	4	26	26	8	16	4	113	114	-12	20	4	28	26	-4	7	5	117	121	-8	11	5	130	134
11	13	4	20	22	10	16	4	21	20	-10	20	4	36	36	-2	7	5	8	5	-6	11	5	28	29
-12	14	4	51	51	12	16	4	69	69	-8	20	4	49	49	0	7	5	173	170	-4	11	5	139	137
-10	14	4	62	65	16	16	4	19	21	-6	20	4	44	48	2	7	5	83	82	-2	11	5	34	34
-8	14	4	9	7	-11	17	4	18	18	-4	20	4	65	66	4	7	5	153	153	0	11	5	123	118
-6	14	4	125	131	-9	17	4	12	10	-2	20	4	33	34	6	7	5	32	30	2	11	5	77	77
-4	14	4	11	11	-5	17	4	16	16	0	20	4	58	60	-7	8	5	130	126	4	11	5	140	136
-2	14	4	124	124	-3	17	4	21	18	2	20	4	20	22	-5	8	5	42	43	6	11	5	23	21

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-DIMETHYLSULFOXID-ADDUKT

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
8	11	5	11	11	-12	15	5	48	49	-13	18	5	30	32	7	20	5	27	27	8	8	6	10	11
-11	12	5	11	13	-10	15	5	13	4	-11	18	5	27	28	9	20	5	10	9	-7	9	6	69	67
-9	12	5	33	34	-8	15	5	41	40	-7	18	5	24	20	11	20	5	28	29	-5	9	6	110	110
-7	12	5	93	92	-6	15	5	41	41	-3	18	5	28	28	13	20	5	17	5	-3	9	6	45	45
-5	12	5	10	12	-4	15	5	79	81	-1	18	5	19	19	15	20	5	32	30	-1	9	6	104	104
-3	12	5	49	50	-2	15	5	31	30	1	18	5	42	44	19	20	5	14	12	1	9	6	164	154
-1	12	5	13	9	0	15	5	44	44	3	18	5	14	16	1	1	6	65	62	3	9	6	14	8
1	12	5	27	24	2	15	5	23	21	5	18	5	44	44	0	2	6	33	35	5	9	6	76	74
3	12	5	56	57	4	15	5	98	95	7	18	5	21	19	2	2	6	9	5	7	9	6	46	46
5	12	5	23	22	6	15	5	15	15	9	18	5	21	21	1	3	6	72	68	-8	10	6	8	11
7	12	5	59	60	8	15	5	59	57	13	18	5	34	33	3	3	6	57	38	-6	10	6	19	23
11	12	5	73	74	12	15	5	47	47	17	18	5	27	29	-2	4	6	36	68	-2	10	6	29	29
-12	13	5	34	34	-15	16	5	29	29	-18	19	5	15	8	0	4	6	34	34	0	10	6	15	13
-10	13	5	79	77	-13	16	5	16	19	-16	19	5	21	18	2	4	6	66	63	2	10	6	16	17
-8	13	5	47	47	-11	16	5	32	32	-12	19	5	34	34	4	4	6	11	14	4	10	6	15	21
-6	13	5	116	114	-7	16	5	11	11	-10	19	5	22	21	-3	5	6	72	69	6	10	6	14	17
-4	13	5	27	30	-3	16	5	23	24	-8	19	5	33	35	-1	5	6	63	64	8	10	6	18	13
-2	13	5	49	48	-1	16	5	26	24	-4	19	5	100	100	1	5	6	142	138	-9	11	6	36	39
0	13	5	6	1	3	16	5	93	93	-2	19	5	23	23	3	5	6	48	48	-7	11	6	53	52
2	13	5	95	91	5	16	5	19	15	0	19	5	62	60	5	5	6	116	115	-5	11	6	98	101
6	13	5	56	54	7	16	5	52	52	2	19	5	12	17	-4	6	6	56	64	-3	11	6	108	107
8	13	5	20	21	11	16	5	21	23	4	19	5	43	42	-2	6	6	21	20	-1	11	6	44	46
10	13	5	26	26	15	16	5	47	46	8	19	5	31	32	2	6	6	18	22	1	11	6	38	36
-13	14	5	53	54	-14	17	5	35	36	10	19	5	20	19	4	6	6	9	24	3	11	6	43	41
-9	14	5	10	7	-10	17	5	13	13	12	19	5	17	12	-5	7	6	45	45	5	11	6	52	53
-5	14	5	64	62	-8	17	5	13	10	14	19	5	14	11	-3	7	6	75	77	7	11	6	46	45
-3	14	5	46	50	-6	17	5	69	67	-19	20	5	11	9	-1	7	6	112	108	9	11	6	11	12
1	14	5	54	53	-2	17	5	91	93	-11	20	5	22	22	1	7	6	44	40	11	11	6	72	73
3	14	5	9	6	0	17	5	17	16	-9	20	5	17	13	3	7	6	227	219	-8	12	6	8	3
5	14	5	89	84	2	17	5	74	72	-5	20	5	28	28	5	7	6	14	14	-6	12	6	35	36
7	14	5	11	9	4	17	5	25	26	-3	20	5	14	16	7	7	6	78	76	-4	12	6	20	21
9	14	5	45	46	6	17	5	69	69	-1	20	5	12	4	-4	8	6	29	28	0	12	6	16	15
11	14	5	32	30	10	17	5	40	38	3	20	5	13	11	0	8	6	15	19	2	12	6	23	28
13	14	5	60	59	12	17	5	13	15	5	20	5	26	21	4	8	6	15	13	4	12	6	23	29

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-DIMETHYLSULFOXID-ADDUKT PAGE 7

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
10	12	6	18	15	11	15	6	65	66	12	18	6	23	13	3	4	7	123	118	-9	10	7	47	45
-11	13	6	18	10	13	15	6	29	30	-15	19	6	24	26	-4	5	7	60	58	-5	10	7	47	47
-9	13	6	69	73	15	15	6	32	31	-13	19	6	27	26	-2	5	7	135	130	-3	10	7	91	93
-7	13	6	76	75	-14	16	6	11	14	-11	19	6	29	28	0	5	7	82	75	1	10	7	60	59
-5	13	6	65	67	-10	16	6	17	13	-9	19	6	23	22	2	5	7	22	18	3	10	7	44	40
-3	13	6	49	50	-6	16	6	19	17	-7	19	6	28	29	4	5	7	104	101	5	10	7	73	66
-1	13	6	28	26	-4	16	6	15	17	-5	19	6	36	37	-5	6	7	22	19	7	10	7	52	52
1	13	6	12	12	-2	16	6	27	23	-3	19	6	40	38	-3	6	7	112	112	9	10	7	90	91
5	13	6	87	83	0	16	6	10	11	-1	19	6	62	65	-1	6	7	124	124	-10	11	7	31	32
9	13	6	117	116	4	16	6	9	9	1	19	6	19	16	1	6	7	56	50	-8	11	7	110	113
11	13	6	19	18	6	16	6	32	29	3	19	6	59	58	3	6	7	65	61	-4	11	7	60	58
13	13	6	75	75	10	16	6	17	18	5	19	6	19	20	5	6	7	67	62	-2	11	7	15	14
-12	14	6	20	20	12	16	6	10	3	7	19	6	36	33	-4	7	7	78	73	0	11	7	83	78
-8	14	6	11	4	14	16	6	14	5	9	19	6	14	15	-2	7	7	112	110	2	11	7	12	13
-6	14	6	10	1	-15	17	6	17	19	11	19	6	34	34	0	7	7	126	97	4	11	7	121	108
-4	14	6	10	10	-13	17	6	34	35	15	19	6	47	46	2	7	7	97	91	6	11	7	31	28
-2	14	6	16	17	-11	17	6	17	13	19	19	6	34	30	4	7	7	48	46	8	11	7	40	39
0	14	6	40	39	-9	17	6	57	53	-14	20	6	14	1	6	7	7	29	29	10	11	7	26	24
2	14	6	16	11	-7	17	6	12	14	-8	20	6	11	1	-7	8	7	72	71	-11	12	7	17	13
4	14	6	17	15	-5	17	6	33	34	2	20	6	15	9	-5	8	7	66	63	-9	12	7	41	45
6	14	6	16	16	-3	17	6	57	56	6	20	6	24	22	-3	8	7	18	16	-7	12	7	58	57
8	14	6	13	13	-1	17	6	9	13	10	20	6	17	12	-1	8	7	94	94	-5	12	7	13	19
10	14	6	10	1	1	17	6	87	82	12	20	6	12	4	1	8	7	69	65	-3	12	7	26	27
12	14	6	21	22	3	17	6	39	39	16	20	6	11	2	3	8	7	46	39	-1	12	7	64	65
-13	15	6	23	23	5	17	6	86	84	20	20	6	16	1	7	8	7	79	76	1	12	7	31	27
-11	15	6	82	81	9	17	6	54	52	0	1	7	20	18	-8	9	7	29	27	3	12	7	61	56
-7	15	6	62	61	11	17	6	27	26	-1	2	7	116	111	-6	9	7	83	81	5	12	7	62	59
-5	15	6	48	46	13	17	6	28	27	1	2	7	121	113	-4	9	7	15	15	7	12	7	59	54
-3	15	6	26	23	17	17	6	39	39	-2	3	7	47	44	-2	9	7	73	69	9	12	7	30	31
-1	15	6	41	39	-12	18	6	14	4	0	3	7	122	114	0	9	7	73	69	11	12	7	65	61
1	15	6	9	9	-8	18	6	20	18	2	3	7	32	34	2	9	7	122	112	-12	13	7	25	23
3	15	6	89	82	-6	18	6	19	7	-3	4	7	49	45	4	9	7	24	25	-10	13	7	67	65
5	15	6	32	29	-2	18	6	12	17	-1	4	7	61	61	6	9	7	93	90	-8	13	7	34	32
7	15	6	135	130	0	18	6	22	10	1	4	7	174	159	8	9	7	9	3	-6	13	7	87	90

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-4	13	7	13	5	10	15	7	16	19	7	18	7	10	11	3	3	8	34	33	-4	10	8	76	77
-2	13	7	51	49	12	15	7	33	30	9	18	7	25	23	-2	4	8	48	49	-2	10	8	132	133
0	13	7	16	12	14	15	7	25	21	11	18	7	11	12	0	4	8	159	149	0	10	8	37	37
2	13	7	100	92	-15	16	7	32	30	13	18	7	40	41	2	4	8	64	57	2	10	8	166	156
4	13	7	14	16	-13	16	7	14	14	17	18	7	23	23	4	4	8	87	152	4	10	8	34	32
6	13	7	63	61	-11	16	7	18	22	-16	19	7	25	27	1	5	8	37	35	6	10	8	129	126
8	13	7	26	21	-9	16	7	32	32	-14	19	7	17	14	3	5	8	19	17	8	10	8	27	27
10	13	7	16	13	-3	16	7	14	14	-12	19	7	39	40	5	5	8	21	20	10	10	8	70	71
12	13	7	13	14	-1	16	7	21	19	-8	19	7	32	37	-4	6	8	10	8	-5	11	8	13	8
-13	14	7	30	28	3	16	7	52	48	-4	19	7	69	69	-2	6	8	60	60	-3	11	8	8	1
-11	14	7	28	26	7	16	7	30	27	-2	19	7	11	3	2	6	8	183	170	-1	11	8	14	13
-9	14	7	21	19	9	16	7	13	10	0	19	7	39	37	4	6	8	29	26	1	11	8	17	18
-7	14	7	52	30	11	16	7	35	32	2	19	7	10	1	6	6	8	197	189	3	11	8	10	11
-5	14	7	47	46	15	16	7	49	46	4	19	7	37	36	-3	7	8	30	29	7	11	8	10	9
-3	14	7	15	11	-14	17	7	35	37	8	19	7	49	49	-1	7	8	24	27	9	11	8	9	5
-1	14	7	14	15	-10	17	7	22	23	12	19	7	27	29	3	7	8	12	13	11	11	8	18	22
1	14	7	50	46	-8	17	7	11	12	16	19	7	15	9	5	7	8	11	11	-10	12	8	24	24
3	14	7	37	34	-6	17	7	72	72	18	19	7	12	6	-6	8	8	51	50	-8	12	8	58	58
5	14	7	56	51	-2	17	7	74	75	-17	20	7	13	3	-4	8	8	129	128	-6	12	8	15	15
7	14	7	44	8	2	17	7	49	45	-3	20	7	16	8	-2	8	8	29	28	-4	12	8	136	136
9	14	7	27	25	4	17	7	12	13	-7	20	7	15	12	0	8	8	115	104	-2	12	8	17	19
11	14	7	17	14	6	17	7	54	53	-5	20	7	22	19	2	8	8	53	52	0	12	8	134	131
13	14	7	51	49	8	17	7	15	8	1	20	7	10	6	4	8	8	219	207	2	12	8	44	43
-14	15	7	13	15	10	17	7	50	45	3	20	7	19	16	8	8	8	138	134	4	12	8	99	94
-12	15	7	34	31	12	17	7	11	17	5	20	7	11	1	-7	9	8	27	25	6	12	8	32	27
-8	15	7	51	52	14	17	7	27	27	7	20	7	26	26	-5	9	8	19	23	8	12	8	73	72
-6	15	7	30	30	-15	18	7	12	3	11	20	7	24	24	-3	9	8	20	19	12	12	8	67	67
-4	15	7	85	86	-13	18	7	23	20	15	20	7	15	21	1	9	8	30	26	-3	13	8	11	13
-2	15	7	10	7	-11	18	7	12	14	0	0	8	197	314	3	9	8	22	25	-1	13	8	12	6
0	15	7	62	61	-7	18	7	20	21	1	1	8	23	22	5	9	8	34	33	5	13	8	13	7
2	15	7	10	8	-3	18	7	14	10	0	2	8	9	3	7	9	8	15	20	-12	14	8	41	43
4	15	7	78	74	1	18	7	28	25	2	2	8	231	218	9	9	8	20	20	-10	14	8	52	54
6	15	7	16	15	3	18	7	10	2	-1	3	8	51	52	-8	10	8	23	22	-6	14	8	68	69
8	15	7	41	41	5	18	7	35	33	1	3	8	37	37	-6	10	8	131	130	-2	14	8	106	108

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-DIMETHYLSULFOXID-ADDUKT

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	14	8	13	12	-14	18	8	21	18	-2	3	9	121	115	0	9	9	98	100	-8	13	9	29	31
2	14	8	69	66	-12	18	8	27	26	0	3	9	33	31	2	9	9	75	69	-6	13	9	52	53
6	14	8	51	46	-10	18	8	45	48	-3	4	9	57	50	4	9	9	20	23	-2	13	9	52	55
10	14	8	73	72	-8	18	8	32	31	-1	4	9	85	84	6	9	9	62	58	0	13	9	11	8
12	14	8	31	31	-6	18	8	38	37	1	4	9	127	116	-9	10	9	26	21	2	13	9	79	72
14	14	8	48	47	-4	18	8	20	23	3	4	9	90	78	-7	10	9	23	26	4	13	9	14	9
-13	15	8	10	1	-2	18	8	26	27	-4	5	9	17	15	-5	10	9	54	52	6	13	9	61	56
-5	15	8	14	7	0	18	8	41	41	-2	5	9	111	105	-3	10	9	12	12	8	13	9	18	14
-3	15	8	13	12	2	18	8	46	46	0	5	9	42	44	1	10	9	48	46	10	13	9	14	8
-1	15	8	15	18	4	18	8	12	8	2	5	9	69	63	3	10	9	24	24	-13	14	9	28	28
7	15	8	22	22	6	18	8	60	58	4	5	9	17	17	5	10	9	14	7	-9	14	9	20	13
13	15	8	11	7	10	18	8	37	39	-5	6	9	50	48	7	10	9	20	22	-7	14	9	16	15
15	15	8	12	8	14	18	8	17	18	-3	6	9	65	61	9	10	9	78	76	-5	14	9	14	18
-14	16	8	15	15	16	18	8	12	3	-1	6	9	23	21	-8	11	9	76	77	-3	14	9	14	14
-12	16	8	46	46	-1	19	8	13	9	1	6	9	117	108	-6	11	9	18	22	1	14	9	46	44
-10	16	8	33	32	7	19	8	12	7	3	6	9	61	57	-4	11	9	45	46	3	14	9	18	14
-8	16	8	60	59	11	19	8	13	1	5	6	9	43	37	-2	11	9	22	22	5	14	9	49	45
-6	16	8	15	11	-18	20	8	15	16	-6	7	9	46	45	0	11	9	63	60	7	14	9	10	7
-4	16	8	52	55	-16	20	8	14	13	-4	7	9	122	119	2	11	9	42	44	9	14	9	22	21
-2	16	8	31	31	-14	20	8	11	10	-2	7	9	32	32	4	11	9	81	75	11	14	9	25	24
0	16	8	49	48	-10	20	8	32	34	0	7	9	104	102	6	11	9	27	26	13	14	9	32	31
2	16	8	34	30	-8	20	8	40	34	2	7	9	55	51	8	11	9	32	30	-12	15	9	18	21
4	16	8	42	40	-6	20	8	29	32	4	7	9	78	72	-11	12	9	17	15	-8	15	9	47	47
8	16	8	62	55	-4	20	8	24	21	6	7	9	16	17	-9	12	9	15	16	-6	15	9	16	19
10	16	8	16	12	-2	20	8	20	22	-7	8	9	40	39	-7	12	9	34	31	-4	15	9	60	63
12	16	8	50	51	0	20	8	40	36	-5	8	9	40	39	-3	12	9	39	40	-2	15	9	27	25
16	16	8	26	18	4	20	8	60	55	-3	8	9	22	17	1	12	9	32	26	0	15	9	66	68
-9	17	8	17	17	8	20	8	32	29	-1	8	9	86	90	3	12	9	54	51	4	15	9	52	50
-7	17	8	12	2	12	20	8	21	8	3	8	9	13	14	5	12	9	37	35	8	15	9	37	34
1	17	8	9	11	14	20	8	15	2	5	8	9	33	31	7	12	9	34	33	10	15	9	12	7
9	17	8	16	15	18	20	8	17	11	7	8	9	43	39	9	12	9	17	16	12	15	9	14	21
11	17	8	14	6	0	1	9	80	79	-6	9	9	78	77	11	12	9	53	53	14	15	9	20	16
15	17	8	13	3	-1	2	9	84	79	-4	9	9	21	19	-12	13	9	17	18	-15	16	9	25	25
17	17	8	11	1	1	2	9	60	54	-2	9	9	89	93	-10	13	9	49	50	-13	16	9	14	15

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-DIMETHYLSULFOXID-ADDUKT

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-11	16	9	23	21	9	18	9	19	11	0	6	10	22	15	6	12	10	13	9	12	16	10	14	3
-7	16	9	13	14	13	18	9	25	28	2	6	10	18	18	-11	13	10	14	12	-15	17	10	23	12
-5	16	9	15	14	17	19	9	20	18	6	6	10	18	20	-9	13	10	59	59	-13	17	10	29	22
-3	16	9	15	13	-16	19	9	19	20	-3	7	10	76	77	-7	13	10	19	19	-11	17	10	14	14
-1	16	9	14	5	-12	19	9	27	23	-1	7	10	68	74	-5	13	10	28	31	-9	17	10	40	40
3	16	9	58	54	-10	19	9	14	11	3	7	10	144	137	-3	13	10	34	33	-5	17	10	15	19
5	16	9	12	5	-8	19	9	26	29	5	7	10	34	33	-1	13	10	29	32	-3	17	10	27	34
7	16	9	20	15	-4	19	9	41	48	7	7	10	34	36	1	13	10	12	12	1	17	10	47	45
9	16	9	18	13	0	19	9	41	43	-2	8	10	22	17	3	13	10	22	23	3	17	10	15	11
11	16	9	24	24	4	19	9	28	28	0	8	10	11	5	5	13	10	66	65	5	17	10	58	55
13	16	9	18	6	8	19	9	39	39	6	8	10	16	15	7	13	10	13	8	9	17	10	37	36
15	16	9	34	29	10	19	9	12	13	-7	9	10	45	44	9	13	10	66	68	11	17	10	26	24
-14	17	9	28	26	-13	20	9	13	8	-5	9	10	62	66	13	13	10	43	43	13	17	10	22	21
-12	17	9	19	14	-11	20	9	14	9	-3	9	10	35	38	-8	14	10	16	12	-14	18	10	15	3
-10	17	9	20	21	-5	20	9	22	22	-1	9	10	69	74	-4	14	10	16	5	-8	18	10	12	5
-8	17	9	18	11	7	20	9	14	17	1	9	10	81	73	0	14	10	18	15	-6	18	10	13	3
-6	17	9	48	54	9	20	9	11	2	5	9	10	57	51	6	14	10	10	6	-4	18	10	24	2
-2	17	9	55	59	11	20	9	20	20	7	9	10	21	20	12	14	10	11	5	-2	18	10	11	3
0	17	9	17	11	15	20	9	19	19	9	9	10	20	18	-11	15	10	46	47	0	18	10	12	2
2	17	9	41	39	19	20	9	15	10	-8	10	10	13	6	-7	15	10	42	43	14	18	10	15	1
4	17	9	12	16	1	2	10	52	47	-2	10	10	11	13	-5	15	10	32	26	16	18	10	13	3
6	17	9	44	41	0	2	10	17	14	8	10	10	16	17	-3	15	10	14	12	-17	19	10	14	2
10	17	9	31	33	2	2	10	18	16	10	10	10	20	4	-1	15	10	31	32	-15	19	10	21	21
14	17	9	20	19	-1	3	10	20	19	-9	11	10	21	19	1	15	10	13	6	-11	19	10	21	19
-17	18	9	15	6	1	3	10	37	35	-7	11	10	31	29	3	15	10	50	47	-7	19	10	26	28
-13	18	9	19	17	3	3	10	11	11	-5	11	10	47	47	7	15	10	77	75	-5	19	10	18	13
-11	18	9	19	15	-2	4	10	30	27	-3	11	10	75	82	11	15	10	44	42	-3	19	10	15	15
-9	18	9	15	2	0	4	10	15	15	-1	11	10	15	16	15	15	10	21	21	-1	19	10	41	43
-5	18	9	16	11	-3	5	10	33	32	1	11	10	12	6	-10	16	10	12	4	1	19	10	17	13
-1	18	9	15	18	-1	5	10	43	44	3	11	10	37	34	-6	16	10	15	10	3	19	10	41	40
1	18	9	17	15	1	5	10	109	101	5	11	10	21	20	-4	16	10	14	10	7	19	10	25	25
3	18	9	18	13	3	5	10	43	39	7	11	10	45	47	0	16	10	8	2	15	19	10	27	25
5	18	9	32	31	5	5	10	101	100	9	11	10	11	12	8	16	10	13	1	19	19	10	19	19
7	18	9	11	8	-4	6	10	25	22	11	11	10	57	57	10	16	10	13	0	-14	20	10	16	3

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-DIMETHYLSULFOXID-ADDUKT

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-10	20	10	16	2	3	8	11	11	6	7	12	11	38	34	9	16	11	14	9	17	20	11	20	5
10	20	10	17	5	5	8	11	23	22	9	12	11	15	5	11	16	11	26	23	0	0	12	116	145
0	1	11	34	46	7	8	11	47	43	11	12	11	36	37	15	16	11	26	25	0	2	12	14	5
-1	2	11	46	59	-6	9	11	49	51	-10	13	11	28	30	-14	17	11	19	24	2	2	12	88	106
1	2	11	28	33	-2	9	11	35	39	-8	13	11	24	23	-10	17	11	19	21	3	3	12	14	4
-2	3	11	55	68	0	9	11	60	62	-6	13	11	39	41	-6	17	11	41	44	-2	4	12	22	31
0	3	11	59	64	2	9	11	47	45	-4	13	11	15	19	-2	17	11	46	48	0	4	12	67	75
2	3	11	31	33	4	9	11	25	28	-2	13	11	50	53	0	17	11	13	1	2	4	12	37	42
-3	4	11	49	51	6	9	11	39	40	2	13	11	65	63	2	17	11	17	18	4	4	12	64	80
-1	4	11	34	44	-9	10	11	24	24	6	13	11	51	51	6	17	11	31	29	-4	6	12	15	5
1	4	11	67	68	-7	10	11	15	16	8	13	11	14	5	10	17	11	30	22	-2	6	12	39	47
3	4	11	60	61	-5	10	11	31	32	-13	14	11	18	15	12	17	11	13	10	2	6	12	72	76
-4	5	11	22	27	-3	10	11	25	26	-9	14	11	13	14	14	17	11	17	18	6	6	12	90	100
-2	5	11	80	93	1	10	11	37	33	-7	14	11	13	19	1	18	11	17	14	-3	7	12	10	2
0	5	11	51	58	3	10	11	22	18	-5	14	11	14	13	5	18	11	24	18	1	7	12	12	10
2	5	11	62	65	5	10	11	18	9	1	14	11	41	41	9	18	11	18	18	-6	8	12	27	33
4	5	11	22	22	7	10	11	12	16	3	14	11	12	7	13	18	11	25	26	-4	8	12	60	69
-5	6	11	21	18	9	10	11	69	66	5	14	11	27	19	-16	19	11	18	19	-2	8	12	11	5
-3	6	11	55	58	-8	11	11	46	48	9	14	11	25	20	-14	19	11	14	2	0	8	12	53	57
-1	6	11	30	38	-6	11	11	23	26	11	14	11	18	15	-12	19	11	22	20	2	8	12	19	23
1	6	11	54	52	-4	11	11	33	33	-14	15	11	15	7	-8	19	11	25	24	4	8	12	94	103
3	6	11	49	51	-2	11	11	24	27	-12	15	11	13	13	-4	19	11	33	36	8	8	12	68	79
5	6	11	44	45	0	11	11	39	41	-8	15	11	37	37	-2	19	11	13	16	-5	9	12	15	3
-4	7	11	78	82	2	11	11	32	35	-4	15	11	56	59	0	19	11	31	32	1	9	12	16	0
-2	7	11	27	31	4	11	11	82	80	0	15	11	47	47	4	19	11	24	21	7	9	12	14	6
0	7	11	54	56	8	11	11	31	25	4	15	11	38	36	8	19	11	35	35	-6	10	12	54	60
2	7	11	54	55	-9	12	11	18	16	6	15	11	12	14	12	19	11	20	14	-4	10	12	31	35
4	7	11	35	36	-7	12	11	33	32	8	15	11	16	17	-9	20	11	14	6	-2	10	12	65	75
6	7	11	20	13	-5	12	11	14	2	14	15	11	19	10	-5	20	11	13	13	0	10	12	29	29
-7	8	11	16	15	-3	12	11	18	21	-7	16	11	13	2	1	20	11	17	6	2	10	12	72	77
-5	8	11	34	34	-1	12	11	21	21	-5	16	11	14	11	3	20	11	19	18	6	10	12	75	78
-3	8	11	22	22	1	12	11	11	4	1	16	11	15	4	9	20	11	16	6	10	10	12	43	44
-1	8	11	53	68	3	12	11	34	30	3	16	11	29	33	11	20	11	25	19	1	11	12	14	5
1	8	11	25	24	5	12	11	29	28	5	16	11	14	4	15	20	11	15	11	-8	12	12	30	36

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-DIMETHYLSULFOXID-ADDUKT

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-4	12	12	56	66	-16	18	12	16	4	-3	6	13	40	44	3	12	13	16	24	15	16	13	19	19
0	12	12	71	77	-10	18	12	27	28	-1	6	13	27	33	5	12	13	17	23	-14	17	13	15	12
2	12	12	23	22	-8	18	12	21	16	1	6	13	38	41	7	12	13	29	25	-12	17	13	13	8
4	12	12	46	48	-6	18	12	22	24	3	6	13	20	26	9	12	13	17	12	-10	17	13	19	19
6	12	12	24	13	-2	18	12	21	13	5	6	13	25	27	11	12	13	36	37	-6	17	13	26	28
8	12	12	45	45	0	18	12	27	22	-4	7	13	40	42	-12	13	13	19	15	-2	17	13	33	38
12	12	12	39	39	2	18	12	15	29	-2	7	13	27	29	-10	13	13	39	39	0	17	13	17	12
-11	13	12	13	5	6	18	12	33	32	0	7	13	33	34	-6	13	13	27	29	2	17	13	20	23
-9	13	12	16	0	10	18	12	25	26	2	7	13	19	21	-2	13	13	24	27	6	17	13	24	26
-12	14	12	22	26	14	18	12	20	14	4	7	13	20	17	2	13	13	33	33	12	17	13	15	8
-10	14	12	35	36	-17	19	12	15	1	-7	8	13	28	32	6	13	13	24	27	-17	18	13	15	6
-6	14	12	35	40	-13	19	12	13	1	-5	8	13	19	26	-13	14	13	13	16	-13	18	13	16	11
-2	14	12	55	63	-16	20	12	17	10	-3	8	13	15	9	-7	14	13	20	8	-9	18	13	12	3
2	14	12	38	40	-12	20	12	13	11	-1	8	13	39	46	-5	14	13	15	14	5	18	13	16	8
6	14	12	29	29	-8	20	12	22	21	-6	9	13	32	35	-3	14	13	13	5	13	18	13	17	19
10	14	12	39	42	-2	20	12	13	13	-2	9	13	35	38	-1	14	13	13	8	15	18	13	14	2
12	14	12	19	19	0	20	12	18	18	0	9	13	22	25	1	14	13	28	27	17	18	13	14	15
14	14	12	29	29	4	20	12	33	32	2	9	13	30	36	5	14	13	31	33	-12	19	13	17	15
7	15	12	15	5	8	20	12	18	19	6	9	13	28	30	9	14	13	14	15	-10	19	13	18	7
9	15	12	13	5	10	20	12	13	5	-7	10	13	16	15	13	14	13	20	19	-8	19	13	21	25
-12	16	12	19	26	-1	2	13	27	32	-5	10	13	20	20	-8	15	13	21	24	-4	19	13	34	31
-10	16	12	27	21	1	2	13	16	19	-3	10	13	21	24	-4	15	13	28	30	0	19	13	27	25
-8	16	12	32	37	-2	3	13	27	34	1	10	13	13	14	0	15	13	29	31	8	19	13	14	23
-4	16	12	25	31	0	3	13	27	26	7	10	13	25	23	2	15	13	18	10	12	19	13	15	12
-2	16	12	17	16	-3	4	13	13	17	9	10	13	33	35	4	15	13	27	31	14	19	13	15	5
0	16	12	33	36	-1	4	13	17	24	-10	11	13	13	9	8	15	13	24	22	18	19	13	15	7
2	16	12	20	14	1	4	13	47	54	-8	11	13	38	43	10	15	13	18	12	-7	20	13	19	7
4	16	12	27	25	3	4	13	40	42	-4	11	13	29	32	12	15	13	16	17	-5	20	13	19	12
6	16	12	18	1	-4	5	13	28	26	0	11	13	32	33	14	15	13	16	8	3	20	13	13	3
8	16	12	35	35	-2	5	13	43	43	4	11	13	38	36	-15	16	13	20	15	5	20	13	15	1
10	16	12	15	8	0	5	13	20	24	8	11	13	15	15	-13	16	13	16	13	11	20	13	17	14
12	16	12	27	32	2	5	13	11	11	-11	12	13	13	4	-11	16	13	14	11	13	20	13	20	3
-11	17	12	13	6	4	5	13	11	17	-9	12	13	18	22	-9	16	13	13	4	0	8	14	14	6
11	17	12	16	1	-5	6	13	13	13	-7	12	13	21	15	3	16	13	26	27	0	14	14	15	1

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KUPFERFORMIAT-DIMETHYLSULFOXID-ADDUKT PAGE 13

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	16	14	13	4																				

F

LITERATURVERZEICHNIS

1. K.H. Härdtl

Ferroelectrics, 12, 9 (1976)

2. D. Berlincourt

ibid., 10, 111 (1976)

3. S.T. Lin

ibid., 10, 83 (1976)

4. R. Watton

ibid., 10, 91 (1976)

5. H. Schmid und J. Schwarzmüller

ibid., 10, 283 (1976)

6. a) F. Micheron, J.M. Rouchon und M. Vergnolle

ibid., 10, 15 (1976)

b) R.H. Burns und M.R. Smith

ibid., 10, 3 (1976)

c) G. Marie

ibid., 10, 9 (1976)

7. a) G.A. Alphonse und W. Phillips

ibid., 11, 397 (1976)

b) G. Nogami und M. Imasaki

ibid., 11, 403 (1976)

c) J.P. Huignard, J.P. Herriau und F. Micheron

ibid., 11, 393 (1976)

8. J.A. Roese und A.S. Khalafalla

ibid., 10, 47 (1976)

9. A. Kumada, K. Suzuki und G. Toda

ibid., 10, 25 (1976)

10. E.C. Subbarao

ibid., 5, 267 (1973)

11. K. Okada und H. Sugie
J. Phys. Soc. Japan 25, 1128 (1968)

12. A.K. Galwey, D.M. Jamieson und M.E. Brown
J. Phys. Chem. 78, 2664 (1974)

13. R. Kiriyama, H. Ibamoto und K. Matsuo
Acta Crystallogr. 7, 482 (1954)

14. P.M. Fichte und T.B. Flanagan
Trans. Faraday Soc. 67, 1467 (1971)

15. M. Bukowska-Strzyzewska
Acta Crystallogr. 19, 357 (1965)

16. M.I. Kay, I. Almodovar und S.F. Kaplan
ibid., B24, 1312 (1968)

17. G.A. Barclay und C.H.L. Kennard
J. Chem. Soc. 1961, 3289

18. K. Okada, M.I. Kay, D.T. Cromer und I. Almodovar
J. Chem. Phys. 44, 1648 (1968)

19. M.J. Bird und T.R. Lomer
Acta Crystallogr. B27, 859 (1971)

20. M.I. Kay und R. Kleinberg
ibid., 28 Suppl. S.186, (1972)

21. H. Kiriyama
Bull. Chem. Soc. Japan 35, 1199 (1962)

22. T. Matsuo, Y. Kume, H. Suga und S. Seki
J. Phys. Chem. Solids 37, 499 (1976)

23. K.E. Murphy und T.B. Flanagan
Trans. Faraday Soc. 1188 (1977)

24. M.S. Seehra
Phys. Letters 28A, 754 (1969)

25. A.K. Greyson und S. Mitra
J. Chem. Phys. 51, 5226 (1969)

26. G. Lagaly und A. Weiß
Kolloid-Z. und Z. Polymere 248, 979 (1971)

27. H, Jaggi und H.R. Oswald
Acta Crystallogr. 14, 1041 (1961)

28. R. Schöllhorn und H. Meyer
Mat. Res. Bull. 9, 1237 (1974)

29. a) U. Hofmann, K. Endell und D. Wilen
Angew. Chemie 47, 539 (1934)
b) G. Lagaly und A. Weiß
Kolloid-Z. und Z. Polymere 248, 968 (1971)
c) H.O. Becker
Dissertation Heidelberg 1971

30. a) A. Weiß und R. Ruthardt
Z. Naturforsch. 24b, 1066 (1969)
b) R. Schöllhorn, E. Sick und A. Weiß
Z. Naturforsch. 28b, 168 (1973)
c) R. Schöllhorn und H. Meyer
Mat. Res. Bull. 9, 1237 (1974)

31. a) U. Hofmann, A. Frenzel und E. Csalan
Ann. 510, 1 (1934)
b) A. Weiß und R. Krüger
private Mitteilung

32. a) E. Kanamaru, S. Yamanaka und M. Koizumi
Chemistry Lett. 353 (1974)
b) J. Poitier
Revue de chemie minérale 1968, 483

c) J.H. Choy und A. Weiß

private Mitteilung

33. M. Wimmer

Dissertation, München 1974

34. R.E. Grim

Clay Mineralogy, Mc Graw-Hill, New York 1953, Kap. 5

35. R.L. Martin

Whitley, J. Chem. Soc. 1958, 1394

36. W. Ipatiew und W. Ipatiew

Ber. 60, 1982 (1927)

37. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage

Kupfer Teil B, Lieferung 2, 60, S. 667

38. F. Ephraim und E. Bolle

Ber. 48, 1770 (1915)

39. G. Spacu und P. Voichescu

Z. anorg. Chem. 226, 273 (1936)

40. H.J.S. King

J. Chem. Soc. 1930, 2307

41. J.N. van Niekerk und F.R.L. Schoening

Acta Crystallogr. 6, 227 (1953)

42. G.M. Brown und R. Chidambaram

Acta Crystallogr. B29, 2393 (1973)

43. R.C. Weast

Hrsg., Handbook of Chemistry and Physics 49th edition,

CRC, Cleveland, 1968

44. V. Schomaker und D.P. Stevenson

J. Amer. Chem. Soc. 63, 37 (1941)

45. D.W.J. Cruickshank

J. Chem. Soc. 1961, 5486

46. R. Thomas, C.B. Shoemaker und K. Erics
Acta Crystallogr. 21, 12 (1966)

47. A.F. Wells
Structural Inorganic Chemistry, Fourth Edition,
Clarendon Press, Oxford 1975

48. J. Lifschitz und E. Rosenbohm
Z. Elektrochem., 21, 499 (1915)

49. M. Kato, H.B. Jonassen und J.C. Fanning
Chem. Rev. 64, 99 (1964)

50. M. Kishita, M. Inoue und M. Kubo
Inorg. Chem. 3, 237 (1964)

51. J.N. van Niekerk, F.R.L. Schoening und J. de Wet
Acta Crystallogr. 6, 501 (1953)

52. F.A. Cotton, B.G. De Boer, M.D. La Prade, J.R. Pipal und
D.A. Ucko
Acta Crystallogr. B27, 1664 (1971)

53. F.A. Cotton, J.G. Norman, B.R. Stults und T.R. Webb
J. Coord. Chem. 5, 217 (1976)

54. D.B.W. Yawney und R.J. Doedens
Inorg. Chem. 9, 1626 (1970)

55. M.M. Borel und A. Leclaire
Acta Crystallogr. B32, 3333 (1976)

56. D.M.L. Goodgame, N.J. Hill, D.F. Marsham, A.C. Skapski,
M.L. Smart und P.G.H. Troughton
Chem. Commun. 1967, 1057

57. M. Bukowska-Strzyzewska
Rocz. Chem. 40, 567 (1966)
Chem. Abstr. 63, 10794 (1965)

58. I. Nahringbauer

Acta Crystallogr. B34, 315 (1978)

59. K.K. Bhandary und H. Manohar

Acta Crystallogr. B29, 1093 (1973)

60. F.H. Herbstein, M. Kapon und S. Wasserman

Acta Crystallogr. B34, 1613 (1978)

61. R.L. Martin und H. Waterman

J. Chem. Soc. 1959, 1359

62. A.W. Pryor und P.L. Sanger

Acta Crystallogr. A26, 543 (1970)

63. D. Mullen und E. Hellner

Acta Crystallogr. B34, 1624 (1978)

64. D.A. Zatko und B. Kratochvil

Anal. Chem. 1968, 40, p. 2120

65. E. Storfer

Monatshefte 70, 236 (1937)

66. H. Kiriyama

Bull. Chem. Soc. Japan 35, 1205 (1962)

67. K. Okada

Phys. Rev. Letters 15, 252 (1965)

68. K.C. Turberfield

Solid State Commun. 5, 887 (1967)

69. T. Matsuo, M. Oguni, H. Suga, S. Setzi und J.F. Nagle

Bull. Chem. Soc. Japan 47, 57 (1974)

70. M. Oguni, T. Matsuo, H. Suga und S. Seki

Bull. Chem. Soc. Japan 48, 379 (1975)

71. G.R. Allen

J. Chem. Phys. 60, 3299 (1974)

72. L. Pauling

The Nature of the Chemical Bond (Cornell U., Ithaca, New York) 1960 3. Ausgabe S. 467

73. Y. Makita und I. Seo

J. Chem. Phys. 51, 3058 (1969)

74. J. Hiraishi

Bull. Chem. Soc. Japan 45, 128 (1972)

75. I. Seo, S. Kittaka und Y. Makita

Japan J. Appl. Phys. 7, 780 (1968)

76. S. Fujimoto, N. Yasuda und H. Ukai

Ferroelectrics 13, 533 (1976)

77. K. Okada

Phys. Rev. 164, 683 (1967)

78. J.K. Sinha

J. Sci. Instrum. 42, 696 (1965)

79. R.D. Shannon und C.T. Prewitt

Acta Crystallogr. B25, 925 (1969)

80. B.N. Figgis

Introduction to Ligand Fields, Interscience Publishers John Wiley, New York (1967)

81. A.I. Vogel

A Textbook of quantitative inorganic analysis Longmans, London Third Edition (1961)

Lebenslauf

6. Mai	1948	geb. in Lippstadt als Sohn des Schuhmachermeisters Heinrich Stuckenschneider und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Hillemeyer
Sept.	1954	Eintritt in die Volksschule in Herringhausen
April	1958	Aufnahme in das Ostendorf-Gymnasium in Lippstadt
April	1962	Entscheidung für den neusprachlichen Zweig des Gymnasiums
2. Nov.	1966	Aushändigung des Reifezeugnisses
10. Nov.	1966	Beginn des Chemiestudiums an der Westfälischen-Wilhelms-Universität zu Münster
April	1969	Diplomvorprüfung in Münster
Okt.	1969	Fortsetzung des Chemiestudiums an der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.
Sept. bis Feb.	1970 bis 1972	Spezialisierung auf Theoretische Chemie in der Graduate School der Ohio-State-University in Columbus/Ohio, USA Dieser Studienabschnitt wurde mir durch ein Fulbright-Stipendium und einer Stelle als "Teaching Assistant" bzw. später als "Teaching Associate" im Chemischen Institut der Ohio-State-University ermöglicht.
April	1972	Fortsetzung des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München
Juli	1973	Diplom-Hauptprüfung in München
Sept. bis März	1973 bis 1974	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß am Institut für Anorganische Chemie der Universität München
April	1974	Beginn der Arbeiten am Institut für Anorganische

	Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß, aus denen sich die vorliegende Dissertation entwickelte.
Sept. 1974 bis Sept. 1978	Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Institut für Anorganische Chemie der Universität München
4. Sept.1978	Eheschließung mit meiner Frau Birgit, geb. Ruoff
Ab Okt. 1978	Aufbaustudium in Betriebswirtschaft an der Graduate School of Business der University of Chicago

20. Dezember 1978